*Postverlagsort Berlin*

# FRESENIUS'
# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
**H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER**

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

**177. BAND, 4. HEFT**

MIT 20 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 26. OKTOBER 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

**Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie**

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,**
**Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

**Springer-Verlag**
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

**J. F. Bergmann**
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

---

Band 177 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

**Originalabhandlungen**

Seite

Straumanis, M. E., and T. Ejima, Rapid Determination of Metallic Zirconium and of Oxygen in Zirconium-Oxygen Alloys by the Hydrogen Evolution Method . . . . 241

Umland, F., und K.-U. Meckenstock, Verteilung von Metallchelaten mit verschiedenen, in 7-Stellung substituierten 8-Hydroxychinolinderivaten zwischen Wasser und Chloroform. 2. Mitteilung. Mit 9 Textabbildungen . . . . . 244

Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, Spectrophotometric Determination of Platinum. Anthranilic Acid as a Reagent. With 4 Figures in the Text . . . . . 265

Yamaguchi, S., Zur Thermo- und Magnetoanalyse des Ni-Fe-Systems mit Elektronen. Mit 5 Textabbildungen . . . . . 269

Reich, G., W. Barthel und L. Müller, Über die Papierchromatographie formaldehydkondensierter Hydroxyaryle nach vorheriger Kupplung zu Azofarbstoffen 274

---

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Metallurgical Engineering, University of Missouri School of Mines and Metallurgy, Rolla, Missouri (USA)

# Rapid Determination of Metallic Zirconium and of Oxygen in Zirconium-Oxygen Alloys by the Hydrogen Evolution Method

By
M. E. STRAUMANIS and T. EJIMA

*(Received June 20, 1960)*

Metallic zirconium in Zr-O alloys can be determined by burning the sample to $ZrO_2$ and weighing it[3]. From the increase in weight, the amount of free metallic Zr can be calculated and from the difference of sample weight and metallic Zr—the amount of oxygen present (the latter is dissolved in the alloy in form of $ZrO_2$)[6]. Oxygen can also be determined directly by the vacuum fusion method[1]. However, the first method is time consuming, since it is difficult to burn the sample to $ZrO_2$ completely; on the other hand during the hours of combustion some additional oxygen may be absorbed, as in the case of commercial $TiO_2$[2]. All this makes the analyses less reproducible and reliable and probably introduces a systematic error. For the second method high temperatures and, hence, special expensive equipment is necessary. Nevertheless, metallic Zr and the amount of oxygen present in the sample can easily be determined by the volume of hydrogen developed when the metallic sample is dissolved in hydrofluoric acid in the same manner as $TiO_x$[5] or $ZrH_x$ alloys[7].

## Theory and Procedure

Zr dissolves in HF according to eq. (1)[7]

$$Zr + 4HF = ZrF_4 + 2H_2 \qquad (1)$$

Thus 1 g Zr is equivalent to 491.43 ml $H_2$ under standard conditions. Oxygen containing Zr develops less hydrogen (eq. 2)[6]:

$$ZrO_x + 4HF = ZrF_4 + xH_2O + (2-x)H_2 \qquad (2)$$

Therefore, the amount of hydrogen obtained is a measure of metallic Zr in the sample as well as a measure of the oxygen present. Eq. (2) is applicable for $\alpha$Zr-O solid solutions (up to 6.8% oxygen), but also can be used for alloys of the two phase region[4], where the alloys consist of a mixture of $ZrO_x$ and $ZrO_2$, of which the latter is insoluble in dilute (0.5 to 1 N) HF and can be collected and weighed if necessary. The degree of solubility of the residue ($ZrO_2$) does not affect the results.

The amount of free Zr and oxygen in the samples can be calculated from the hydrogen volume developed as follows:

From eq. (1) the content of

$$\text{Zr in wt.\%} = 0.2035\ V/w, \tag{3}$$

where V is the volume of $H_2$ at standard temperature and pressure developed by w g of the sample. If A g is the amount of oxygen in 1 g of the sample then the decrease in volume of hydrogen developed by the sample in HF will correspond to the weight of $ZrO_2$ (dissolved in Zr):

$$491.43 \cdot 123.22\ A/32 = 491.43 - V/w \text{ or}$$

$$\text{Oxygen in \% b. w.} = 25.970 - 0.05285\ V/w \tag{4}$$

Of course the total amount of Zr in the sample can also be computed.

The apparatus for dissolving the samples and collecting the hydrogen is the same as described for the analysis of $TiO_x$ alloys[5]. However, it is much easier to work with Zr because 1. no further oxidation of Zr ions can occur (eq. 1) and hence an inert atmosphere need not be used, 2. there are no side reactions, so that it is easy to read the final gas volume, and 3. the $ZrO_x$ dissolves in the acid (0.3 to 1 N) much faster (in 1 to 15 min) than the $TiO_x$ samples. The weight of the samples was 0.2 g corresponding to a hydrogen volume of about 100 ml.

## Results

In order to check the validity of equations (3) and (4), eight $ZrO_x$ solid solution samples were prepared by mixing dry 97.4% Zr powder (Metal Hydrides Corp.) with calculated amounts of dry $ZrO_2$ (Sargent Co.) and compressing the mixtures to briquettes at 1500 psi (pounds per square inch). Then the latter were heated at temperatures of 1400° C in vacuum for 4 hours. The sintered homogeneous metallic samples were crushed, powdered and analysed by the method described above. In calculating the amount of free Zr and oxygen (eq. 3 and 4) the assumption was made, however, that 97.4% of the metal was pure Zr, because the composition of the sample is usually not known to the analyst. Actually the metal contained about 2% Hf and still smaller amounts of other metals[6]. Disregarding these, a minor mistake is, of course, introduced into the results of calculations. It may be added that the nonmetallic part of the $ZrO_x$ solid solutions consists of $ZrO_2$ dissolved in the metallic Zr matrix.

The results were compared with those obtained using the combustion method[3], where it also was assumed that the metallic part was pure Zr. The data are summarized in the Table.

The Table shows clearly that the results of oxygen determination by the hydrogen evolution method are about 0.3% higher when compared with the combustion method. However in this method it is quite propable that during the conversion of Zr to $ZrO_2$, oxygen is absorbed by the latter; consequently the amount of free Zr is increased and the amount of oxygen actually present in the samples decreased. Furthermore, the reproducibility of the results of single determinations by the hydrogen

evolution method is at least twice as good (within $\pm$ 0.05%) as that of the combustion method. Using the evolution method, one determination can easily be completed within one hour.

The method works well up to 6.8% b.w. of oxygen in Zr (limit of the $\alpha$-solid solution region). Samples with higher oxygen ($ZrO_2$) content

Table. *Analysis of 8 $ZrO_x$ samples by the Hydrogen Evolution Method and the Comparison with the Combustion Method*
Averages of 3—4 Single Determinations

| Sample | Combustion Method | | $H_2$ Evolution Method | | | $\Delta O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Free Zr wt.-% | $O_2$ wt.-% | $H_2$ ml/g. | Free Zr eq. (3) wt.-% | $O_2$ eq. (4) wt.-% | |
| I* | 98.58 | 0.37 | 488.58 | 99.43** | 0.15 | + 0.22 |
| II | 90.07 | 2.58 | 436.46 | 88.82 | 2.90 | — 0.32 |
| III | 85.54 | 3.76 | 419.67 | 85.40 | 3.79 | — 0.03 |
| IV | 84.06 | 4.14 | 404.62 | 82.34 | 4.59 | — 0.45 |
| V | 82.87 | 4.45 | 402.39 | 81.89 | 4.71 | — 0.26 |
| VI | 80.78 | 4.99 | 390.28 | 79.42 | 5.34 | — 0.35 |
| VII | 80.31 | 5.11 | 386.90 | 78.73 | 5.53 | — 0.42 |
| VIII | 80.01 | 5.19 | 383.48 | 78.04 | 5.70 | — 0.51 |

* Chips of Zr metal free of Hf.
** The rest up to 100% — $Zr^{4+}$ in form of $ZrO_2$.

were not used because they were very difficult to prepare. However, there are good reasons to believe that the method will work as well for samples containing up to 25.97%, which is the oxygen content of pure $ZrO_2$, especially as, unlike Ti, there are no other stable oxides in the system.

## Limitations

Since eq. (4) converts into oxygen all impurities in the Zr, which do not develop hydrogen, only pure or reasonably pure $ZrO_x$ alloys are accessible to analysis by the hydrogen method. However, if the approximate amount of impurities or metals such as Hf (and other metals) present in the Zr is known, the respective equation can be derived and used instead of eq. (4). With 2% Hf and smaller amounts of other metals[6] present in the commercial samples, the equation for $O_2$ determination is as follows:

$$O_2\% \text{ b.w.} = 25.838 - 0.05304\ V/w \qquad (5)$$

Disregarding the admixtures (Hf etc.) and using eq. (4), the values obtained for $O_2$ are about 0.2% too high.

## Summary

The amount of metallic or free zirconium in zirconium-oxygen alloys can be calculated from the volume of hydrogen developed by the alloys if dissolved in hydrofluoric acid. The amount of oxygen (present in the

form of $ZrO_2$) is computed from the difference in hydrogen volume developed by the alloy as compared to that of purest zirconium. Although these oxygen determinations produce results about 0.3% higher than those obtained by the combustion method, they are more reliable and a single analysis can be completed within one hour. The precision of the method was checked using 8 samples containing up to 6% b.w. of oxygen within the $\alpha$- solid solution region.

**Acknowledgement.** The authors are grateful to the U.S. Atomic Energy Commission for support (AT (11—1)—73, Project 5) and to Dr. W. J. JAMES, Professor of the Chemical Engineering and Chemistry Department of the School for assistance with the work.

## References

[1] BOOTH, E., F. J. BRYANT and A. PARKER: Analyst **82**, 50 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 370 (1957). — [2] CZANDERNA, A. W., and J. M. HONIG: J. physic. Chem. **63**, 620, 623 (1959). — [3] HILLEBRAND, W. F., and G. E. F. LUNDELL: Applied Inorganic Analysis, Wiley, New York 1929, p. 449. — [4] LUSTMAN, B., and F. KERZE jr.: The Metallurgy of Zirconium. McGraw-Hill New York, 1955, p. 470. — [5] STRAUMANIS, M. E., C. H. CHENG and A. W. SCHLECHTEN: Analyt. Chemistry **28**, 1883 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 460 (1957). — [6] STRAUMANIS, M. E., and T. EJIMA: J. electrochem. Soc. **107**, 654 (1960). — [7] STRAUMANIS, M. E., C. S. LIN and W. J. JAMES: Z. analyt. Chem. **174**, 345 (1960).

Prof. Dr. M. E. STRAUMANIS,
Dept. of Metallurg. Engin., Research Laborat., School of Mines and Metallurgy,
Rolla, Missouri (USA)

---

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

# Verteilung von Metallchelaten mit verschiedenen, in 7-Stellung substituierten 8-Hydroxychinolinderivaten zwischen Wasser und Chloroform *

II. Mitteilung**

Von

FRITZ UMLAND und KLAUS-UDO MECKENSTOCK

Mit 9 Textabbildungen

*(Eingegangen am 24. Juni 1960)*

Bei früheren Untersuchungen[15,18,21] über Chelate zweiwertiger Metallkationen wurde immer wieder die Regel bestätigt gefunden, daß — von wenigen Ausnahmen, wie Pd und Cu, abgesehen[4,13] — nur dann stabile

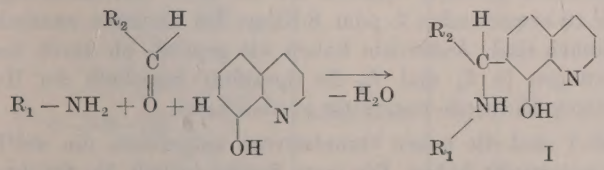
* Vortrag, gehalten auf der GdCh-Hauptversammlung (Fachgr. Analyt. Chemie) Stuttgart 25. 4. 1960.

** 1. Mitt. UMLAND, F., u. K.-U. MECKENSTOCK: Angew. Chem. **71**, 373 (1959); vgl. diese Z. **173**, 167 (1960).

Komplexe entstehen, wenn sechs Koordinationsstellen des Zentralatoms besetzt werden können. Mit einbasisch-zweizähnigen Liganden, wie dem 8-Hydroxychinolin, ist das nicht ohne weiteres möglich. Bei Fällung aus wäßriger Lösung entstehen damit Dihydrate — genauer gesagt Diaquodioxinato-komplexe — bei denen nach MERRIT[10] die beiden Oxinatgruppen in einer Ebene liegen und die beiden Wassermoleküle die Spitzen eines Oktaeders bilden. Ersetzt man die beiden Wassermoleküle durch polare organische Liganden — Alkohole oder Amine — so erhält man mit Chloroform extrahierbare Komplexe[15,17]. Zum Teil bilden sich unter der Wirkung von primären oder sekundären Aminen auch „Ionenassoziate", etwa $RNH_3[MeOx_3]$[16,19], bei denen ein drittes Oxinmolekül zur Bildung einer Sechserkoordination herangezogen wird. Auf diese Weise konnte der Kreis der reproduzierbar extrahierbaren Metall(II)-Oxinate ganz beträchtlich erweitert werden.

Aber wenn auch die Extraktion der Metall(II)-oxinate bei Gegenwart von Aminen oder Alkoholen interessante neue Bestimmungsmethoden eröffnet, so hat diese Arbeitsweise doch einen Nachteil: Das Oxin verliert durch die Zugabe von Aminen oder Alkoholen keineswegs seine Fähigkeit, mit drei- und höherwertigen Elementen normale extrahierbare Komplexe zu bilden. Die Selektivität des Oxins wird also verringert. Man ist deshalb gezwungen, etwa für die Extraktion des $RNH_3[MgOx_3]$[16], alle dreiwertigen Elemente vorher zu entfernen. Solche Vortrennungen bedingen aber zusätzliche Arbeitsgänge und Fehlerquellen. Wir haben deshalb versucht, vom Oxin ausgehend, Komplexbildner zu entwickeln, die nur noch mit zweiwertigen Metallen reagieren.

Das Grundprinzip war folgendes: Wenn es gelang, die zur Bildung stabiler Metall(II)-chelate erforderlichen beiden polaren Gruppen in 2- oder 7-Stellung mit dem Oxin unter Bildung eines einbasisch-dreizähnigen Komplexbildners zu verknüpfen, so mußte es auch möglich sein, durch Einbau größerer Gruppen das Molekül so sperrig zu gestalten,



I

daß es mit dreiwertigen Elementen infolge sterischer Hinderung nicht mehr oder nur noch sehr schwierig reagieren kann. Reagentien der gewünschten Art herzustellen, gestattet die von PHILLIPS[12] beschriebene Mannich-Reaktion, bei der ein Amin und ein Aldehyd in 7-Stellung mit dem Oxin verknüpft werden. $R_1$ und $R_2$ sollen nach unserer Arbeitshypothese größere Gruppen, wie aromatische Ringe, enthalten.

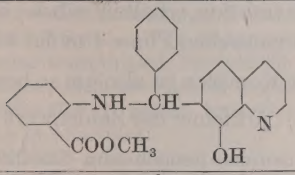
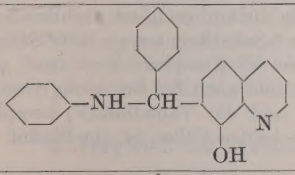
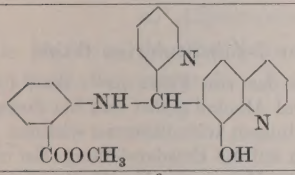
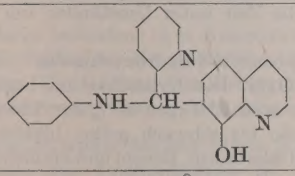
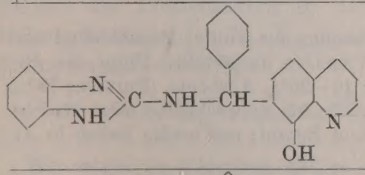
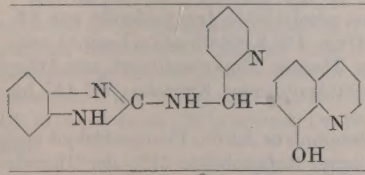
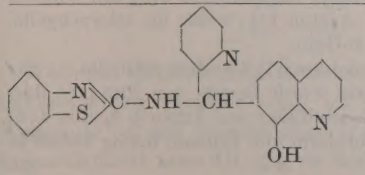
Wie erste Untersuchungen mit dem von uns aus Anthranilsäuremethylester, Benzaldehyd und Oxin hergestelltem 7-(α-[o-*C*arbo*m*ethoxy*a*nilino]-*b*enzyl)-hydroxychinol*in*[20], Kurzform CMAB-Oxin, zeigten, reagieren Verbindungen des Typs I bei Extraktionen mit Chloroform nur noch mit zweiwertigen Elementen.

Wie bereits PHILLIPS[12] angab, kann man mit Reagentien des Typs I auch Komplexe von dreiwertigen Elementen erhalten. Wir fanden, daß z. B. im Verlauf einiger Stunden Fällungen erhalten wurden, wenn Lösungen von CMAB-Oxin in Dioxan als Lösungsvermittler mit wäßrigen $Al^{3+}$-Salzlösungen oder ähnlichem gemischt wurden. Bei anschließendem Schütteln mit Chloroform konnten je nach Reagensüberschuß bis zu etwa 20% des dreiwertigen Metalles in der Chloroformphase gefunden werden. Die Reaktionsmöglichkeit der neuen Reagentien mit dreiwertigen Ionen ist also bei Gegenwart von Lösungsvermittlern nicht völlig ausgeschlossen. Setzt man dagegen die in Wasser praktisch unlöslichen Reagentien in reinem Chloroform gelöst ein, so kann auch nach mehrstündigem Schütteln mit einer $Me^{3+}$-Salzlösung kein dreiwertiges Element in der Chloroformphase nachgewiesen werden.

Wie Betrachtungen am Kalottenmodell der CMAB-Oxinate zeigen, kann infolge der Starrheit der Oxingruppierung das N-Atom in β-Stellung der Seitenkette keineswegs die gleiche Stellung der oktaedrischen Konfiguration einnehmen, wie etwa die beiden Wassermoleküle in der von MERRIT[10] angegebenen Struktur der Diaquo-dioxinatokomplexe. Falls man eine Koordinierung der N-Atome der Seitenkette annimmt, erhält man vielmehr eine stark verzerrte Oktaederanordnung, die noch zwei so große Lücken hat, daß man — im Kalottenmodell — ohne weiteres noch zwei kleinere Moleküle, wie Ammoniak, anlagern kann. Tatsächlich kann man bei den Elementen, die weniger stabile Komplexe mit CMAB-Oxin bilden, zwei verschiedene extrahierbare Komplexe nachweisen, je nachdem, ob man bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von $NH_3$ in der wäßrigen Phase arbeitet. Wir haben durch Einführung weiterer N-Atome in $R_1$ und/oder $R_2$, die nicht zwei, sondern drei oder vier Stellen vom Oxingerüst entfernt sind, auch diese Erscheinung noch zu beeinflussen gesucht, obgleich die bei einer Koordinierung solcher N-Atome zu erwartenden 7- oder 8-Ringe bei Chelaten zumindest sehr ungewöhnlich sind. Außerdem haben wir geprüft, ob durch bestimmte Gruppierungen in $R_1$ und $R_2$ die Spezifität innerhalb der Reihe der zweiwertigen Elemente beeinflußt werden kann.

In Tab. 1 sind die neuen Oxinderivate aufgeführt, die wir bis jetzt genauer untersucht haben. Die erste Spalte enthält die Strukturformel und in der zweiten Spalte ist eine Kurzbezeichnung angegeben. Da die Metallkomplexe dieser Verbindungen in vieler Hinsicht noch den entsprechenden Oxinaten sehr ähnlich sind, bezeichnen wir die Verbindungen als 7-substituierte „Oxine" und unterscheiden sie, indem wir die Anfangsbuchstaben der einzelnen Gruppen — bei der Aminkomponente beginnend — vor die Kurzbezeichnung „Oxin" setzen.

Tabelle 1. *Verzeichnis der untersuchten 7-substituierten Oxine*

| Verbindung | Kurzbezeichnung | *pE*/n für | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Hg | Mg ($NH_3$) | Mg (NaOH) |
|  | CMAB-Oxin | 2,3 | 8,8 | 9,6 |
|  | AB-Oxin | 2,3 | 8,8 | 9,2 |
|  | CMAP-Oxin | 2,1 | 8,6 | 8,7 |
|  | AP-Oxin | 2,1 | 8,5 | 8,6 |
|  | ABIB-Oxin | 2,2 | 8,0 | 8,6 |
|  | ABIP-Oxin | 1,6 | 7,4 | n. b. |
|  | ABTP-Oxin | 2,5 | 7,8 | n. b. |

Die folgenden drei Spalten enthalten Angaben über die Stabilität der $Hg^{2+}$- und der $Mg^{2+}$-Komplexe mit und ohne $NH_3$ (Hg gibt in allen Fällen nur $NH_3$-freie Komplexe). Die Zahlenangaben sind die rechnerischen $p_H$-Werte, bei denen man eine 50%ige Extraktion erhalten würde, falls die Komplexbildnerkonzentration in der organischen Phase 1 molar wäre (Definition der $\frac{pE}{n}$-Werte vgl. unten). Der Komplex ist also um so besser extrahierbar — und damit um so stabiler —, je kleiner der Zahlenwert ist.

Die Quecksilber- und Magnesiumkomplexe wurden deshalb zum Stabilitätsvergleich gewählt, weil Hg die stabilsten und Mg die am wenigsten stabilen Komplexe bildet, von denen man eine Teilnahme der 7-Substituenten an einer Sechserkoordination erwarten kann. Die Cu- und die $V^V$-Komplexe sind zwar noch stabiler als die Hg-Komplexe, aber Cu-Chelate sind auch bei Besetzung von nur vier Koordinationsstellen bereits sehr stabil und die Vanadium(V)-komplexe gehören einem anderenTyp an (vgl. S. 260). In beiden Fällen ist ein Einfluß der 7-Substituenten auf die Stabilität zweifelhaft.

### 1. Darstellung und Eigenschaften der 7-substituierten Oxine

Die allgemeine Darstellungsweise entsprach der von PHILLIPS[12]: Je 0,1 Mol Oxin, Amin und Aldehyd wurden in etwa 100 ml Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die meisten Verbindungen kristallisierten schlecht. Die angegebenen Kristallisationszeiten beziehen sich auf die Erstdarstellung. Bei einer Zweitdarstellung kann man durch „Impfen" die Zeit unter Umständen um die Hälfte verkürzen:

*CMAB-Oxin.* 7-[α-(o-Carbomethoxyanilino)-benzyl]-8-hydroxychinolin aus Anthranilsäuremethylester, Benzaldehyd und Oxin. Die Kristallisation beginnt nach 2 Tagen. Ausbeute nach 10 Tagen ca. 50, nach 20 Tagen 55% der Theorie. Umkristallisiert aus Äthanol:Aceton 1:1; weiße bis schwach gelbe, blättchenförmige Kristalle; FP 133—134° C; gut löslich in Chloroform, Benzol und ähnlichem; mäßig löslich in Alkoholen.

*AB-Oxin.* 7-(α-Anilinobenzyl)-8-hydroxychinolin aus Anilin, Benzaldehyd und Oxin. Die Verbindung wurde bereits von PHILLIPS dargestellt. Unter den Bedingungen von PHILLIPS erhielten wir nur 10—20% Ausbeute (PHILLIPS 78%) Umkristallisiert aus Äthanol:Aceton 1:1; weiße bis schwachgelbe feine Nadeln. FP 137—147° C; gut löslich in Chloroform und Benzol; nur mäßig löslich in Alkoholen.

*CMAP-Oxin.* 7-[α-(o-Carbomethoxyanilino)-picolyl]-8-hydroxychinolin aus Anthranilsäuremethylester, Picolylaldehyd und Oxin. Die Kristallisation beginnt nach 12 Std. Rohausbeute nach 6 Tagen 70% der Theorie. Umkristallisiert aus Äthanol:Aceton 1:1; weiße bis schwachgelbe, blättchenförmige Kristalle; FP 143 bis 144° C; Löslichkeit wie CMAB-Oxin.

*AP-Oxin.* 7-(α-Anilinopicolyl)-8-hydroxychinolin aus Anilin, Picolylaldehyd und Oxin. Die Kristallisation beginnt nach 15 Tagen. Rohausbeute 21% der Theorie nach 30 Tagen. Umkristallisiert aus Äthanol:Aceton 1:1; weiße bis schwachgelbe Kristalle; FP 131—132° C; Löslichkeit wie AB-Oxin.

*ABIB-Oxin.* 7-[α-(2-Aminobenzimidazolo)-benzyl]-8-hydroxychinolin aus 2-Amino-benzimidazol, Benzaldehyd und Oxin wurde bereits von PHILLIPS dargestellt. Ausbeute 28% nach 30 Tagen. Umkristallisiert aus Äthanol-Aceton 1:1; weiße Flocken; FP 202° C, gut löslich in Chloroform und Dioxan, mäßig löslich in Alkoholen.

*ABIP-Oxin.* 7-[α-(2-*Amino*benzimidazolo)-*picolyl*]-8-hydroxychinolin aus 2-Amino-benzimidazol, Picolylaldehyd und Oxin. Beginn der Kristallisation nach 10 Tagen; Ausbeute nach 30 Tagen 10% der Theorie. Aus Methanol umkristallisiert; FP 175—176° C; weiße bis schwachgelbe, feinkristalline Flocken; schwerlöslich in Benzol und Chloroform, gut löslich in Dioxan, mäßig löslich in Methanol.

*ABTP-Oxin.* 7-[α-(2-*Amino*benz*thiazolo*)-*picolyl*]-8-hydroxychinolin aus 2-Amino-benzothiazol, Picolylaldehyd und Oxin. Kristallisationsbeginn nach etwa 20 Tagen; Ausbeute nach 40 Tagen 5% der Theorie. Aus Äthanol umkristallisiert; FP 202—203° C; gelbes, kristallines Pulver; gut löslich in Chloroform; mäßig löslich in Alkoholen.

*Weitere 7-substituierte Oxine* wurden hergestellt unter Verwendung freier Anthranilsäure als Amin und oder Salicylaldehyd. Die Verbindungen mit freien OH- oder COOH-Gruppen brachten aber gegenüber den beschriebenen Verbindungen keine Vorteile. Sie bilden Komplexe, die aber zum Teil sehr stabile Emulsionen verursachten und sich für Ausschüttelungen nicht eigneten.

## 2. Vergleich der Stabilitäten der Hg- und Mg-Komplexe

### *a) Allgemeines zum Stabilitätsvergleich*

Als Maß für die *Stabilität* von Komplexen in wäßrigen Lösungen pflegt man den reziproken Wert der Dissoziationskonstanten $D_z$ anzugeben:

$$\frac{1}{D_z} = \frac{x_w}{(a-x)_w (b-nx)_w^n}. \tag{1}$$

Darin bedeuten: $x$ = Konzentration des Komplexes, $a$ bzw. $b$ = Ausgangskonzentration des Metallions bzw. des Komplexbildners und $n$ = stöchiometrischer Faktor. Die Bildung von Vorstufen des Komplexes, Hydrolysenprodukten und ähnlichem wird hierbei vernachlässigt.

Die *Extrahierbarkeit* eines Komplexes hängt außerdem ab vom Verhältnis der Löslichkeiten in den beiden Phasen, d. h. von den Verteilungskoeffizienten $V_x$, $V_{HB}$ und der Dissoziationskonstanten $D_{HB}$ des Komplexbildners $HB$:

$$V_x = \frac{x_0}{x_w}, \quad D_{HB} = \frac{[H^+]_w [B^-]_w}{[HB]_w}, \quad V_{HB} = \frac{[HB]_0}{[HB]_w}.$$

Wir setzen im folgenden gleiche Volumina der beiden Phasen voraus, bezeichnen als Ausgangskonzentration $a$ und $b$ die auf das Volumen *einer* Phase bezogenen eingesetzten Mengen und setzen $x_0 - x_w = x$. Für gut extrahierbare Komplexe gilt ferner $x_0 \approx x$, und für Komplexbildner, die in Wasser praktisch unlöslich sind, gilt $[HB]_0 \approx b - nx$. Der Ausdruck für einphasige Systeme $b - nx_w$ aus Gl. (1) wird durch $[B^-]_w$ ersetzt. Durch Kombination aller Gleichungen erhält man dann

$$E = \frac{V_x}{D_z} \cdot \frac{D_{HB}^n}{V_{HB}^n} = \frac{x}{a-x} \cdot \frac{[H^+]^n}{(b-nx)^n}. \tag{2}$$

Während die einzelnen Konstanten für sich im allgemeinen nicht oder nur schwierig meßbar sind, ist die zusammengesetzte „Extraktionskonstante" $E$ auf verschiedene Weise recht gut der Messung zugänglich. Logarithmiert man Gl. (2), so erhält man die Gleichung einer Geraden,

wenn entweder der $p_H$-Wert (Methode 1) oder die Konzentration (Methode 2) des Komplexbildners konstant gehalten werden. In beiden Fällen ergibt sich gleichzeitig der stöchiometrische Faktor $n$ aus der Steigung der Geraden.

$$\log \frac{x}{a-x} = \log E + n\,p_H + n \log (b - nx). \qquad (3)$$

Die erste Methode — Messung des „praktischen" Verteilungskoeffizienten $\frac{x}{a-x}$ in Abhängigkeit von $b$ bei konstantem $p_H$-Wert — geht auf eine Arbeit von BENT u. FRENCH[1] über die Ermittlung von $n$ in einphasigen Systemen zurück. Auf zweiphasige Systeme wurde sie wohl erstmals von HUFFMANN u. BEAUFAIT[5] angewandt. Sie eignet sich besonders zur Untersuchung wenig stabiler Komplexe[18,19].

Die zweite Methode — Messung der Verteilung in Abhängigkeit vom $p_H$-Wert bei konstanter Komplexbildnerkonzentration — geht auf IRVING u. WILLIAMS[6,7] zurück. Unter Berücksichtigung, daß bei 50%iger Extraktion $\log \frac{x}{a-x} = 0$ wird, konnten sie eine Gleichung für die $p_H$-Abhängigkeit von $x$ (theoretische Kurvenform) geben. Den $p_H$-Wert bei 50%iger Extraktion, aber beliebiger — jedoch konstanter — Komplexbildnerkonzentration nennen sie $p_{H^1/_2}$*. Dieser kann als Maß für die Extrahierbarkeit eines Komplexes dienen.

Uns erscheint es jedoch zweckmäßiger, als *Maß für die Extrahierbarkeit* eines Komplexes den negativen Logarithmus der Extraktionskonstanten $E$ dividiert durch $n$ anzugeben:

$$\frac{pE}{n} = p_H + \log (b - n\,x) - \frac{1}{n} \log \frac{x}{a-x}. \qquad (4)$$

Die Größe $\frac{pE}{n}$ ist gleich dem rechnerischen $p_H$-Wert der 50%igen Extraktion ($\log \frac{x}{a-x} = 0$) bei der Komplexbildnerkonzentration $(b - nx) \approx [HB]_0 = 1$. Sie ist eine echte analytische Kenngröße, weil sie nach Gl. (4) sofort die Lage — und bei bekanntem $n$ auch die Steigung — der Verteilungskurve angibt.

Aus den $\frac{pE}{n}$-Werten zweier Elemente ergibt sich sofort der Trennfaktor:

Zum Beispiel sind aus Tab. 2, S. 257 die betreffenden Werte für die CMAB-Komplexe von Zn (3,8) und Cd (6,3) zu entnehmen. Daraus folgt unmittelbar, daß bei einer einmaligen Verteilung das Zink um den Faktor $10^{6,3-3,8} \approx 300$ gegenüber

* In dem Buch von MARTELL u. CALVIN[9] ist der $p_{H^1/_2}$-Wert von IRVING u. WILLIAMS irrtümlich als der $p_H$-Wert bei 50%iger Extraktion interpretiert, „wenn die Konzentration an überschüssigem Reagens gleich der Wasserstoffionenkonzentration ist". Das ergibt jedoch keinen Sinn, und im Original[7] (S. 1842, Mitte) bezieht sich auch „the same concentration of excess reagent" nicht auf „hydrogen ion exponent", sondern auf die vorhergehende Gleichung (10).

dem Cadmium angereichert wird. Der günstigste $p_H$-Wert für eine derartige Trennung errechnet sich folgendermaßen: Aus Gl. (3) folgt, daß eine Verteilungskurve von 1—99%iger Extraktion den $p_H$-Bereich

$$p_{H_{99}} - p_{H_1} = \frac{1}{n}\left(\log\frac{99}{1} - \log\frac{1}{99}\right) \approx \frac{4}{n}, \qquad (5)$$

also annähernd $4/n$ $p_H$-Einheiten, überstreicht. Bei $n = 2$ und einer vorgegebenen Komplexbildnerkonzentration von $b = 10^{-3}$ m liegen die Verteilungskurven von 1—99%iger Extraktion für Zn von $p_H$ 5,8—7,8, für Cd von $p_H$ 8,3—10,3. Der beste $p_H$-Wert für die Trennung ist also — idealer Kurvenverlauf vorausgesetzt — $p_H$ 8,0. Für $b = 10^{-2}$ m wäre er $p_H$ 7,0 usw.

Den relativen Vergleich der Extrahierbarkeiten der Hg- und Mg-Komplexe der verschiedenen Komplexbildner haben wir nach der ersten Methode ($p_H$ = const.) durchgeführt, da sich diese Methode auch in früheren Arbeiten[18,19] zur Bestimmung von $n$ bewährt hatte. Die Messungen wurden für Mg bei $p_H$ 12,8 in Abwesenheit und bei $p_H$ 11,3 in Gegenwart von $NH_3$ und für Hg bei $p_H$ 9,0 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

In allen diesen Fällen ergeben sich Geraden mit der Steigung $n = 2$, wie zu erwarten war. Stärkere Abweichungen treten bei den Hg-Komplexen auf, weil $\log\frac{x}{a-x}$ gegen $\log b$ aufgetragen wurde und $n \cdot x$ gegen $b$ nicht mehr zu vernachlässigen ist. Die Werte wurden deshalb in einigen Fällen mit der Jobschen[8] Methode kontrolliert und bestätigt gefunden.

Ist auf diese Weise $n$ noch gut zu bestimmen, so ergab die Berechnung von $\frac{pE}{n}$ aus den Abszissenabschnitten (für $\log\frac{x}{a-x} = 0$) unzutreffende Werte, die mit Messungen nach der zweiten Methode schlecht übereinstimmten. Hierfür sind verschiedene Gründe maßgebend: Einmal wird die Differenz $b - nx$ um so kleiner — und damit die Meßgenauigkeit um so geringer —, je stabiler der Komplex ist. Insbesondere können aber bei den relativ hohen $p_H$-Werten Hydroxoionen und andere in der wäßrigen Phase[11,14] auftreten, die infolge Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes eine geringere Extrahierbarkeit ergeben. In unserem speziellen Fall traten außerdem in einigen Fällen, z. B. beim Hg, Verzögerungserscheinungen auf, die Abweichungen von der idealen Verteilungskurve bedingten, da kein Gleichgewicht erreicht wurde. Aus diesem Grunde konnte aus der Reihenfolge der Geraden beim gleichen Element nur auf die relative Lage der Extrahierbarkeiten geschlossen werden. Die Zahlenwerte von $\frac{pE}{n}$ wurden für das CMAB-Oxin nach der zweiten Methode ($b$ = const.) aus den Kurven der Abb. 4 (S. 257) ermittelt. Die Abweichungen zwischen den Werten der Methode 1 und 2 wurden als Korrekturfaktor für die Berechnung der $\frac{pE}{n}$-Werte für die übrigen Hg- und Mg-Komplexe benutzt. Sie betragen 3,1 Einheiten für Hg- und 0,4 bzw. 0,2 Einheiten für Mg-Komplexe ohne bzw. mit $NH_3$. Es ist anzunehmen, daß bei der Ähnlichkeit der Verbindungen dabei nur kleine Fehler gemacht wurden. Für die Hg-Komplexe gilt das aber wohl nur für die relative Lage der $\frac{pE}{n}$-Werte zueinander. Die so ermittelten $\frac{pE}{n}$-Werte sind in Tab. 1 angegeben.

Für Hg-CMAB-Oxinat wurde in einer besonderen Versuchsreihe geprüft, ob der Korrekturfaktor kleiner wird, wenn bei kleinerem $p_H$-Wert (5,1) die Abhängigkeit

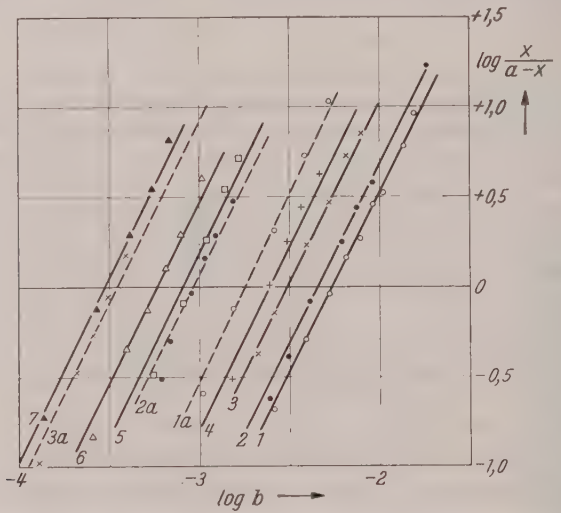



Abb. 1. Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung und der *pE/n*-Werte der Magnesiumkomplexe. ——— Extraktionen bei $p_H$ 11,3; Gegenwart von $NH_3$; — — — bei $p_H$ 12,8; Abwesenheit von $NH_3$. *1,1a* CMAB-, *2,2a* AB-, *3,3a* CMAP-, *4* AP-, *5* ABIB-, *6* ABTP- und *7* ABIP-Oxin

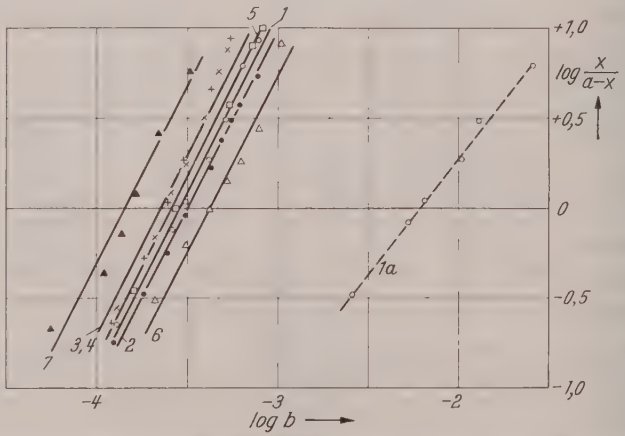



Abb. 2. Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung und der *pE/n*-Werte der Quecksilberkomplexe. ——— Extraktionen bei $p_H$ 9,0; — — — bei $p_H$ 5,1. Bezifferung wie in Abb. 1

der Verteilung von der Komplexbildnerkonzentration gemessen wird. Das ist der Fall; er liegt bei $p_H$ 5,1 mit 0,6 Einheiten etwa in der Größenordnung wie bei den Mg-CMAB-Oxinaten. — Man wird also im allgemeinen um so genauere Absolutwerte

erhalten, je höher die Komplexbildnerkonzentration ist. Da uns die meisten Reagentien hierzu nicht in ausreichender Menge zur Verfügung standen, haben wir uns mit dem relativen Vergleich begnügt.

*b) Vergleich der einzelnen Komplexbildner und der Extrahierbarkeit ihrer Hg- und Mg-Komplexe*

*Einfluß der Carbomethoxygruppe.* Im Kalottenmodell eines CMAB-Oxinates lassen sich die Carbomethoxygruppen zwanglos so drehen, daß sie die 5. und 6. Koordinationsstelle besetzen, die bei den oktaedrischen Diaquodioxinatokomplexen die beiden $H_2O$-Liganden inne haben. Es lag also die Annahme nahe, daß nicht die N-Atome der Anthranilsäure, sondern die CM-Gruppen als Komplexliganden auftreten. Man erhält aber bei Gegenwart von $NH_3$ einen wesentlich besser extrahierbaren Mg-Komplex, so daß zumindest die CM-Gruppe leicht durch $NH_3$ verdrängbar sein müßte. Es zeigt sich ferner, daß sowohl beim Hg- als auch beim $NH_3$-haltigen Mg-Chelat die Extrahierbarkeiten des CMAB- und die des AB-Oxinates gleich sind. Beim $NH_3$-freien Mg-Komplex ist sogar die Extrahierbarkeit des AB-Oxinates merklich größer. Ähnliches — wenn auch nicht so ausgeprägt — läßt sich beim Vergleich der CMAP- und der AP-Oxinate feststellen. Die CM-Gruppe hat also auf die Komplexbildung keinen positiven Einfluß. Wenn wir trotzdem das CMAB- gegenüber dem AB- und das CMAP- gegenüber dem AP-Oxin bevorzugt haben, so waren dafür vorwiegend präparative Gründe maßgebend, denn die CM-Verbindungen sind in wesentlich kürzerer Zeit und mit besserer Ausbeute darzustellen. Außerdem hat natürlich die CM-Gruppe einen Einfluß auf die Spektren (vgl. Abb. 3 u. 5—8) und auf die zeitliche Konstanz der Extraktion einiger Komplexe (vgl. Ni, S. 254 u. Abb. 3) und ist insofern analytisch von Bedeutung.

*Einfluß eines zusätzlichen N-Atoms in γ-Stellung zum Oxin.* Beim CMAP- und AP-Oxin wurde statt des Benzaldehyds der Picolylaldehyd verwendet und damit ein zusätzliches N-Atom eingeführt, das ein Glied weiter ($\gamma$-Stellung) vom Oxinrest entfernt ist als das Anilino-N ($\beta$-Stellung) und deshalb — allerdings unter Bildung eines ungewöhnlichen 7-Ringes — besser zur Besetzung der 5. und 6. Koordinationsstelle geeignet sein sollte. Am Kalottenmodell zeigt sich zwar, daß das nach unserer Hypothese immer noch nicht die Idealstruktur ist, aber die Extrahierbarkeiten sind eindeutig besser als bei den B-Oxinaten. Etwas verwunderlich ist das bei den $NH_3$-haltigen Mg-Komplexen, denn wenn in diesem Falle $2\,NH_3$ die 5. und 6. Koordinationsstelle besetzen, sollten weitere N-Atome eigentlich keinen Einfluß auf die Komplexstabilität haben.

*Einfluß von Ammoniak.* Der Einfluß von $NH_3$ auf die Bildung einzelner Komplexe scheint einer bestimmten Regel zu folgen: Metalle, deren Komplexe allgemein sehr kleine $\frac{pE}{n}$-Werte aufweisen, wie Hg, bilden

überhaupt keine $NH_3$-haltigen Chelate. Metalle dagegen, die allgemein nur wenig stabile Komplexe bilden, wie Mg (relativ große $\frac{pE}{n}$-Werte), bilden mit der gesamten Reihe der 7-substituierten Oxine außer den normalen auch noch $NH_3$-haltige Chelate. Metalle mit mittleren $\frac{pE}{n}$-Werten, wie Ni und $Co^{II}$, bilden nur mit den Benzyl-Oxinen, nicht mit den Picolyl-Oxinen, außer den normalen noch $NH_3$-haltige Komplexe.

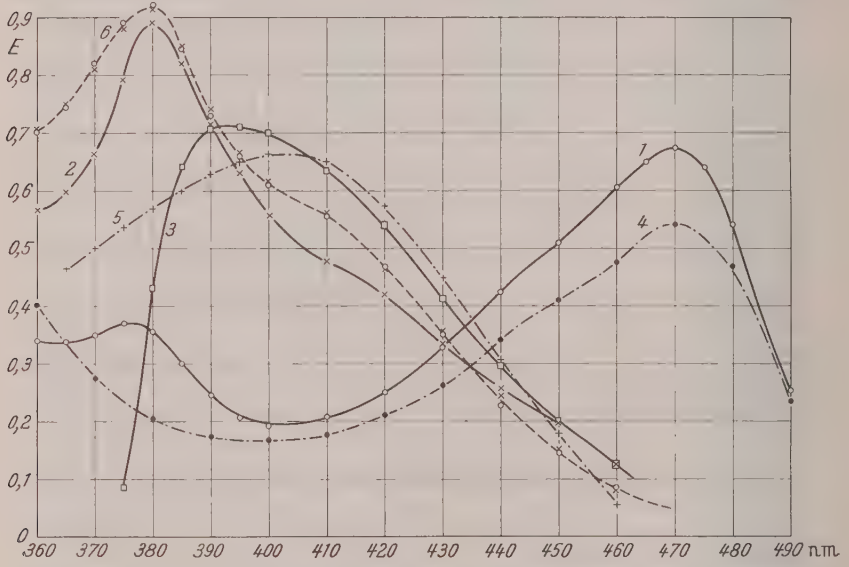



Abb. 3. Spektren von $10^{-4}$ m Ni-CMAB-, AB- und CMAP-Oxinatlösungen in Chloroform. *1* Ni-CMAB-Oxinat, $NH_3$-frei (aus Boratpufferlösung extrahiert); *2* Ni-CMAB-Oxinat aus $NH_4Cl/NH_3$-Lösung extrahiert; *3* wie *2*, nach 70 Std; *4* Ni-AB-Oxinat, $NH_3$-frei, analog *1*; *5* AB-Oxinat, analog *2* aus $NH_4Cl/NH_3$-Lösung extrahiert; *6* Ni-CMAP-Oxinat; o aus Boratpufferlösung; × aus $NH_4Cl/NH_3$-Pufferlösung extrahiert

Während beim Mg-CMAB-Oxinat der $NH_3$-haltige Komplex der besser extrahierbare ist $\left(\frac{pE}{n} = 8{,}8 \text{ gegen } 9{,}6 \text{ bei Abwesenheit von } NH_3\right)$, ist es beim Ni-CMAB-Oxinat gerade umgekehrt: Der $NH_3$-freie Komplex wird erheblich weiter im sauren Bereich extrahiert $\left(\frac{pE}{n} = 4{,}0 \text{ gegenüber } 5{,}7 \text{ für den } NH_3\text{-haltigen Komplex}\right)$ (vgl. Abb. 4 und Tab. 2, S. 257). Andererseits folgt aus der zu geringen Steigung und dem baldigen Wiederabfall der Verteilungskurve des Ni bei Abwesenheit von $NH_3$, daß die Extraktion stark durch Hydrolyseeffekte beeinflußt wird. (Die Kurve ähnelt sehr der Extraktion des unsubstituierten Ni-Oxinates.)

Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, zeigt das $NH_3$-freie Ni-CMAB-Oxinat ein anderes Spektrum ($\lambda_{max} = 470$ nm) als das weniger stabile $NH_3$-haltige CMAB-Oxinat ($\lambda_{max} = 380$ nm sofort nach der Extraktion, 395 nm nach 70 Std). Die Ni-AB-Oxinatspektren sind im Prinzip ähnlich, jedoch erhält man bei Gegenwart von $NH_3$

bereits unmittelbar nach der Extraktion ein Spektrum, das dem entsprechenden des Ni-CAMB-Oxinates nach 70 Std ähnelt. Hier macht sich also ein Einfluß der CM-Gruppe im Hinblick auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bemerkbar.

Mit CMAP-Oxin erhält man dagegen identische Spektren, wenn in Gegenwart oder in Abwesenheit von $NH_3$ extrahiert wird. Darüber hinaus ist das Ni-CMAP-Oxinat-Spektrum dem des $NH_3$-haltigen Ni-CMAB-Oxinates sehr ähnlich, so daß wohl geschlossen werden darf, daß die Positionen des $NH_3$ im Ni-CMAB-Oxinat durch die N-Atome des Picolylaldehyds im CMAP-Oxinat eingenommen werden.

Es könnte eingewandt werden, daß die beiden N-Atome der Seitenkette in den Picolyl-Oxinen zusammen mit der OH-Gruppe des Oxins die drei Ligandatome zur Chelatbildung liefern. Dieser Einwand ist noch nicht zu widerlegen, jedoch entsprechen Spektren und Extraktionsverhalten allgemein mehr den Oxinaten als den Komplexen der Schiffschen Basen des Picolylaldehyds. (Vgl. z. B. auch V, S. 260).

*Einfluß zusätzlicher N-Atome in δ-Stellung zum Oxin.* Bei Verwendung des 2-Aminobenzimidazols als $R_2$ (vgl. S. 245) erhält man im ABIB-Oxin einen Komplexbildner, der noch zwei weitere N-Atome in δ-Stellung zum Oxin enthält und somit die Möglichkeit zur Bildung einer oktaedrischen Struktur noch besser bietet als die AP-Oxine (spannungsfreier 8-Ring). Tatsächlich nimmt aber die Extrahierbarkeit des Hg-Komplexes gegenüber den Hg-AP-Oxinaten wieder etwas ab und die des Mg-Komplexes ändert sich nicht. Nur bei Gegenwart von $NH_3$ erhält man einen merklich besser extrahierbaren Mg-ABIB-Oxinkomplex. Insgesamt bringt diese Verbindung keine Vorteile. Jedoch zeigt sie, daß durch Veränderung der Seitenkette der 7-substituierten Oxine innerhalb der Reihe der zweiwertigen Metalle durchaus Verschiebungen der Extrahierbarkeit in entgegengesetzter Richtung möglich sind.

Die entsprechende Verbindung mit dem Picolylaldehyd, das ABIP-Oxin, besitzt noch eine weitere polare Gruppe: Es befinden sich jetzt N-Atome in β-, γ- und δ-Stellung zum Oxin. Diese Verbindung ist — ebenso wie die gebildeten Komplexe — in Chloroform schwer löslich. Zur Extraktion wurde deshalb als Lösungsvermittler Hexanol zugesetzt. Die $pE/n$-Werte beziehen sich auf die Verteilung zwischen Wasser und Chloroform: Hexanol-Gemisch (3 : 2) und sind deshalb nicht mit den vorhergehenden vergleichbar. Die größere Extrahierbarkeit mit dem Chloroform-Hexanol-Gemisch kann außerdem zu Trennungen nicht ausgenutzt werden, weil unter diesen Umständen auch dreiwertige Metalle extrahierbar sind.

*Einfluß eines S-Atoms in δ-Stellung zum Oxin.* Nimmt man als Aminkomponente 2-Amino-benzothiazol, so erhält man im ABTP-Oxin wieder eine Verbindung, die in Chloroform gut löslich ist und nur noch mit zweiwertigen Metallen reagiert, obgleich gegenüber ABIP-Oxin nur eine NH-Gruppe durch S ersetzt ist. Wir wollten mit diesem Reagens vor allem prüfen, ob durch die Einführung des S-Atoms Stabilität und Extrahierbarkeit schwefelaffiner Metalle erhöht würden. Das ist nicht der Fall. Im Gegenteil, es zeigt sich, daß die Extrahierbarkeit des

Hg-ABTP-Oxinates kleiner ist als die aller anderen Hg-Komplexe. Umgekehrt ist die Mg-Verbindung (bei Gegenwart von $NH_3$) die am besten extrahierbare der ganzen Reihe.

Dieses Beispiel zeigt einerseits sehr schön den schon beim ABIB-Oxin angedeuteten Effekt, daß durch Variation der Gruppen in der Seitenkette unterschiedliche bzw. sogar entgegengesetzte Verschiebungen der Extrahierbarkeiten verschiedener Metalle erreicht werden können, so daß durchaus die Möglichkeit der Spezifitätserhöhung der 7-substituierten Oxine durch Veränderungen in der Seitenkette besteht. Andererseits zeigt dieses Beispiel aber auch, daß noch keine Voraussagen gemacht werden können, welcher Art die Gruppen sein müssen, um einen bestimmten Effekt zu erreichen.

Zusammenfassend kann man feststellen: Die Änderungen der Extrahierbarkeiten durch Variationen in der Seitenkette sind bei an sich stabilen Komplexen, wie denen des Hg, nur gering; sie werden aber beträchtlich bei den Metallen, wie Mg, die an sich nur schwächere Komplexe bilden. Das ABTP-Oxin bildet einen recht stabilen Mg-Komplex. Es wird jedoch wegen der relativ langwierigen Herstellungsweise und schlechten Ausbeuten noch keine Bedeutung gewinnen können, solange es nicht kommerziell hergestellt wird. Als am günstigsten haben sich das CMAP- und das CMAB-Oxin erwiesen. Beide sind relativ gut darzustellen und zeigen die gewünschten Eigenschaften der Spezifität für zweiwertige Metalle. Die CMAP-Oxinate sind allgemein etwas stabiler als die CMAB-Oxinate. Das CMAB-Oxin ist dagegen etwas vielseitiger in seiner Reaktionsfähigkeit, weil es mit einer größeren Anzahl von Metallen $NH_3$-haltige Komplexe bildet.

### 3. $p_H$-Abhängigkeit der Verteilung der extrahierbaren CMAB-Oxinate

Abb. 4 zeigt einen Überblick über die Lage der Verteilungskurven der verschiedenen mit Chloroformlösungen des CMAB-Oxins extrahierbaren Metalle. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sind die Extraktionsbedingungen nicht bei allen Elementen gleich gehalten. Sie sind deshalb zusammen mit den aus den Verteilungskurven berechneten $pE/n$-Werten in Tab. 2 angegeben. Die Kurven in Abb. 4 erlauben in einigen Fällen eine gute Prüfung der Beziehung (4) von S. 250.

Wie nach Methode 1 (S. 250) und in einigen Fällen zusätzlich nach Job[8] besonders geprüft wurde, ist in allen Fällen $n = 2$. Deshalb müßten die Kurven, falls ideales Verhalten vorläge, nach Gl. (5) (S. 251) in dem Bereich von 1—99%iger Extraktion 2 $p_H$-Einheiten überstreichen. Das ist mit recht guter Näherung der Fall bei Co, Zn, Pb, Mn und $Mg(NH_3)$. In anderen Fällen ist der Verlauf wesentlich flacher, besonders bei Ni und Cd, etwas weniger bei Hg und Mg, wenn dieses bei Abwesenheit von $NH_3$ extrahiert wird. Ein flacherer Verlauf der Kurven ist immer zu erwarten, wenn

die Extraktion durch Hydroxoionenbildung und ähnlichem [11,14] beeinflußt wird. Beim Hg-CMAB-Oxinat liegen möglicherweise andere Ursachen vor, da auch nach Methode 1 (Abb. 2, Kurve 1a) bei $p_H$ 5,1 nur $n = 1{,}3$

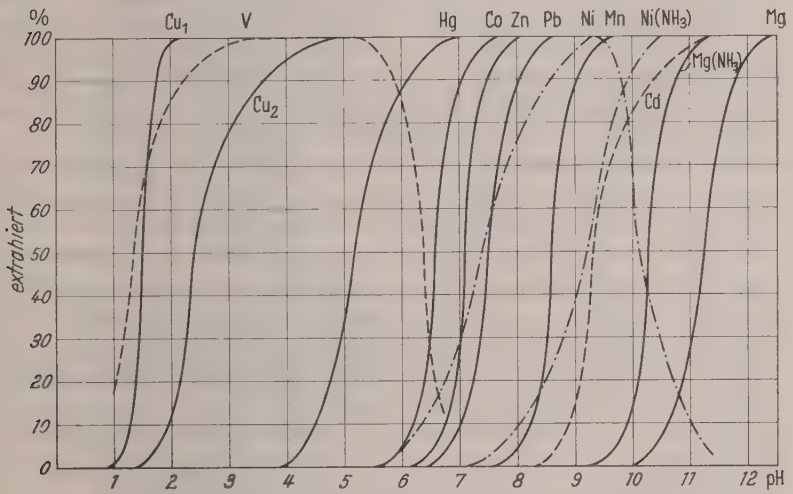



Abb. 4. Verteilung der CMAB-Oxinate zwischen Wasser und Chloroform in Abhängigkeit vom $p_H$-Wert. (Bedingungen vgl. Tab. 2)

Tabelle 2. *Bedingungen für die Verteilung der CMAB-Oxinate in Abhängigkeit vom $p_H$-Wert der wäßrigen Phase [vgl. Abb. 4]*

| Element | Pufferlösung und Hilfskomplexbildner je 0,1 n | CMAB-Oxin-Konzentration molar | *pE/n*-Werte |
|---|---|---|---|
| $V^V$ | Biphthalat/HCl bzw. Biphthalat/NaOH | $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ | (− 1,2) korr.: − 1,6 |
| $Cu_1$ | Biphthalat/HCl bzw. Biphthalat/NaOH | $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ | (− 1,1) |
| $Cu_2$ | Biphthalat/HCl bzw. Biphthalat/NaOH | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ | − 1,5 |
| Hg | Borat, Acetat | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ | + 2,3 |
| Co | Tartrat + Acetat oder Phosphat | $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ | + 3,4 |
| Zn | Acetat, $NH_3/NH_4Cl$ | $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ | + 3,8 |
| Pb | Borat, Acetat | $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ | + 4,2 |
| Ni | Borat | $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ | + 4,0 |
| $Ni(NH_3)$ | $NH_3/NH_4Cl$ | $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ | + 5,7 |
| Mn | Tartrat + Borat oder $NH_3/NH_4Cl$ | $1{,}04 \cdot 10^{-3}$ | + 5,8 |
| Cd | Borat | $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ | + 6,3 |
| $Mg(NH_3)$ | Tartrat u. $NH_3/NH_4Cl$ | $2{,}08 \cdot 10^{-2}$ | + 8,8 |
| Mg | Tartrat + NaOH | $1{,}04 \cdot 10^{-2}$ | + 9,6 |

erhalten wurde. Sicher andere Ursachen hat der abweichende Verlauf bei den beiden Cu-Extraktionskurven: Beide unterscheiden sich genau um eine Zehnerpotenz in der Komplexbildnerkonzentration. Die Kurven sollten demnach eine $p_H$-Einheit auseinanderliegen. Das ist nicht ganz der Fall, denn bei der höheren Konzentration liegt wegen der großen Stabilität des Cu-CMAB-Oxinates die Verteilungskurve bereits so weit im sauren Bereich, daß der freie überschüssige Komplexbildner in der organischen Phase — wie besonders geprüft wurde — HCl (zu Oxiniumchlorid?) anlagert, so daß die effektive Komplexbildnerkonzentration in der organischen Phase, $[HB]_0$, kleiner wird, je saurer die Lösung ist. Das hat zur Folge, daß die Verteilungskurve im unteren Abschnitt steiler verläuft, als für $n = 2$ zu erwarten und daß ferner der $pE/n$-Wert $= -1{,}1$ zu groß ist, weil die unbekannte Oxiniumionenkonzentration bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde. — Einen sicher besser zutreffenden Wert für $pE/n = -1{,}5$ erhält man bei der kleineren CMAB-Oxin-Konzentration. Hier ist aber die Konzentration „$b$" so nahe an „$n \cdot x$" [Gl. (3), S. 250], d. h. es wird nahezu die stöchiometrische Menge CMAB-Oxin eingesetzt, daß, insbesondere im oberen Teil der Kurve, $[HB]_0$ auch nicht annähernd mehr als konstant angesehen werden kann. Der Verlauf der Kurve entspricht aber der Erwartung, wenn die tatsächliche $[HB]_0$-Konzentration $(b - nx)$ zugrunde gelegt wird.

Starke Abweichungen zeigt auch die Kurve für den CMAB-Oxinato-Komplex des fünfwertigen Vanadins. Der $pE/n$-Wert dürfte aus ähnlichen Gründen, wie beim Cu ($-1{,}1$) um etwa 0,4 Einheiten zu groß sein. Außerdem wird der Effekt aber noch durch die Hydroxo- bzw. Oxo-Komplexbildung (Vanadinsäuren!) in der wäßrigen Phase überlagert. Aus dem gleichen Grunde fällt die Verteilungskurve bereits bei $p_H$ 6 wieder ab. Der Verlauf entspricht genau dem Verlauf der Verteilung der Dioxinato-vanadiumsäure mit unsubstituiertem Oxin[13].

Ein Wiederabfall der Verteilungskurven wird auch bei anderen Elementen beobachtet. Zum Beispiel beginnt der Abfall der Cd-, Co-, Ni($NH_3$)-Kurven bei $p_H$ 11. Da dieser Verlauf analytisch wenig interessant ist, wurde er — außer für Ni bei Abwesenheit von $NH_3$ — der Übersichtlichkeit halber in die Abb. 4 nicht mit eingezeichnet.

### 4. Spektren

Die 7-substituierten Oxine können — genau wie das unsubstituierte Oxin selber — nicht nur zur Extraktion, sondern auch zur photometrischen Bestimmung der Metalle in der organischen Phase benutzt werden. Zum Teil wurden sogar etwas höhere Extinktionskoeffizienten als bei den einfachen Oxinaten erreicht. Gegenüber der Extraktion der zweiwertigen Metalle mit Oxin bei Gegenwart von Alkoholen und Aminen[16,19] haben diese Reagentien den Vorteil, daß ihre Eigenextinktion relativ niedrig ist

und etwa von $p_H$ 1,5—13 konstant bleibt, weil kein Reagens in die wäßrige Phase übergeht und Veränderungen des Reagenses in der

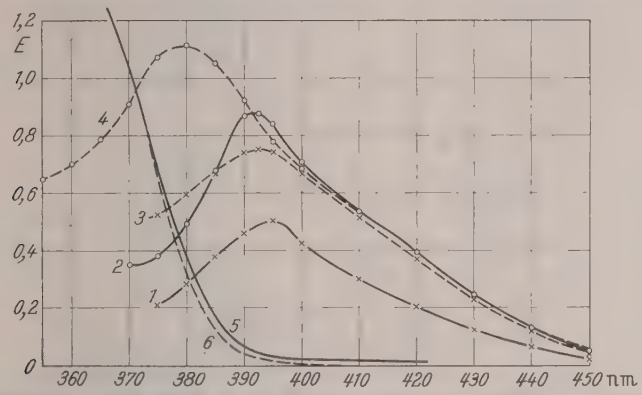



Abb. 5. Spektren von $10^{-4}$ m Mg-CMAB- und CMAP-Oxinatlösungen in Chloroform. *1* Mg-CMAB-Oxinat, $NH_3$-haltig; *2* desgl. $NH_3$-frei; *3* Mg-CMAP-Oxinat, $NH_3$-haltig; *4* desgl. $NH_3$-frei; *5* $2 \cdot 10^{-4}$ m CMAB-Oxin; *6* $2 \cdot 10^{-4}$ m CMAP-Oxin (vgl. Abb. 8)

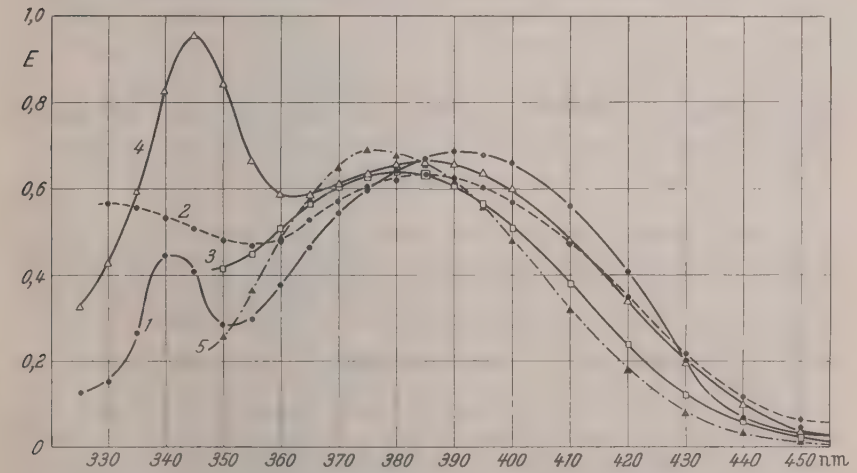



Abb. 6. Spektren von $10^{-4}$ m Mg-Komplexlösungen in Chloroform. *1* AB-Oxinat ohne $NH_3$; *2* desgl. mit $NH_3$; *3* ABIB-Oxinat mit $NH_3$; *4* ABTP-Oxinat mit $NH_3$; *5* ABIP-Oxinat mit $NH_3$ in Chloroform-Hexanolmischung (3 : 2)

organischen Phase nur in Berührung mit stärker sauren (Oxiniumsalzbildung) und stärker alkalischen Lösungen erfolgen.

In der Abb. 5 sind die Spektren der Mg-Komplexe mit CMAB- und CMAP-Oxin dargestellt. Die $NH_3$-freien Komplexe geben in beiden Fällen die höhere Extinktion, und die CMAP-Oxinate haben wiederum eine höhere Extinktion als die CMAB-Oxinate. Die Absorptionsmaxima

liegen in einem Bereich, ca. 395 nm, in dem die freien Komplexbildner (Kurve 5 u. 6) nur noch wenig absorbieren. Der Vorteil des höheren Extinktionskoeffizienten des Mg-CMAP-Oxinates ($NH_3$-frei) wird durch

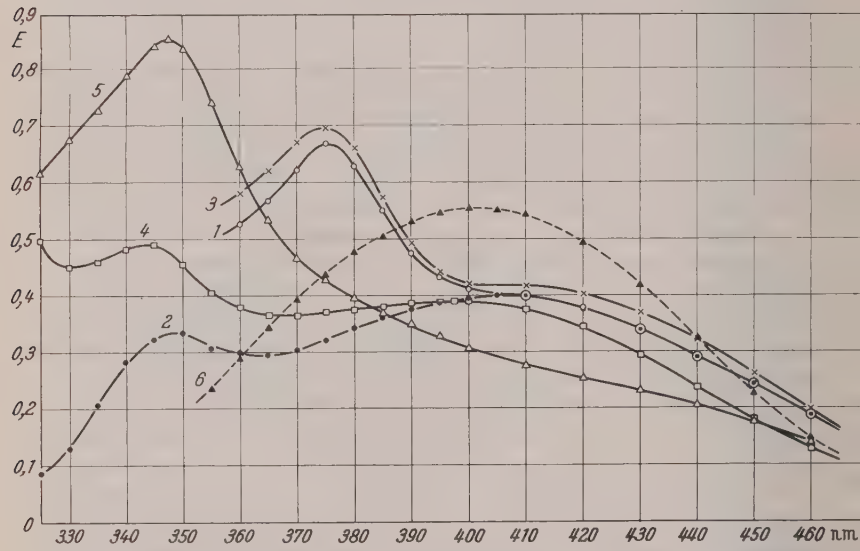



Abb. 7. Spektren von $10^{-4}$ m Hg-Komplexlösungen in Chloroform. *1* CMAB-Oxinat; *2* AB-Oxinat; *3* CMAP-Oxinat; *4* ABIB-Oxinat; *5* ABTP-Oxinat und *6* ABIP-Oxinat in Chloroform-Hexanol-mischung (3 : 2)

eine kurzwelligere Lage des Maximums wieder aufgehoben, so daß bezüglich der optischen Eigenschaften eine Mg-Bestimmung mit dem CMAP-Oxin bei Anwesenheit, mit dem CMAB-Oxin bei Abwesenheit von $NH_3$ am günstigsten erscheint. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

In den Abb. 6, 7 und 8 sind weitere Spektren der Mg- und der Hg-Komplexe, sowie der reinen Komplexbildner, dargestellt. Die Spektren des AP-Oxins und der AP-Oxinate sind denen des AB-Oxins und der AB-Oxinate sehr ähnlich und in die Abbildungen nicht eingezeichnet. Im großen und ganzen sind die Spektren alle ähnlich, sie ähneln insbesondere auch bezüglich Lage und Höhe der Maxima den bei Gegenwart von Aminen extrahierten normalen Oxinaten der zweiwertigen Metalle. Das gilt insbesondere auch für die in Abb. 9 dargestellten Spektren der Vanadium-Komplexe des CMAB- und des unsubstituierten Oxins, die stark aus dem Rahmen der übrigen herausfallen.

Mit dem normalen Oxin bildet $V^V$ eine violette Dioxinatovanadiumsäure $VO(OH)Ox_2$. Auch mit den 7-substituierten Oxinen gibt V violette Verbindungen. Auch hierbei dürfte es sich um Dioxinatovanadiumsäuren handeln, wobei die

Seitenkette praktisch ohne Einfluß ist. Die Komplexe der 7-substituierten Oxine mit Vanadium haben — außer der Farbe bzw. dem ähnlichen Spektrum — noch

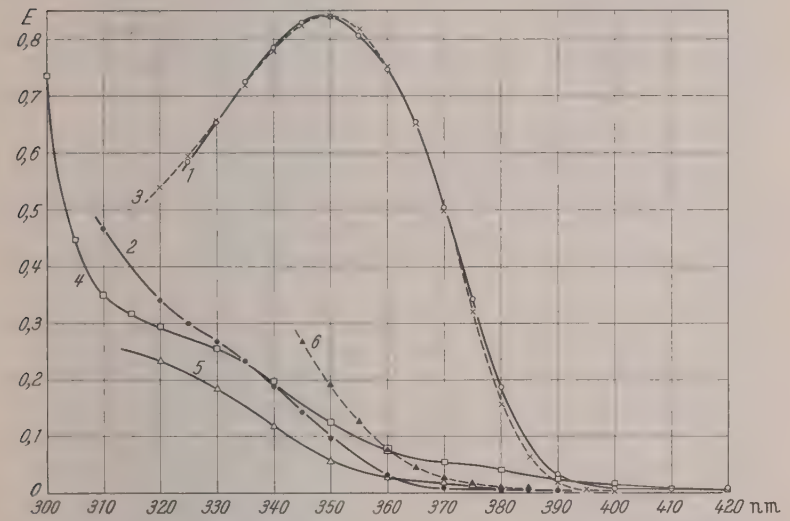



Abb. 8. Spektren von $10^{-4}$ m Lösungen der 7-substituierten Oxine in Chlororform. *1* CMAB-Oxin; *2* AB-Oxin; *3* CMAP-Oxin; *4* ABIB-Oxin; *5* ABTP-Oxin; *6* ABIP-Oxin in Chloroform-Hexanol-mischung (3 : 2)

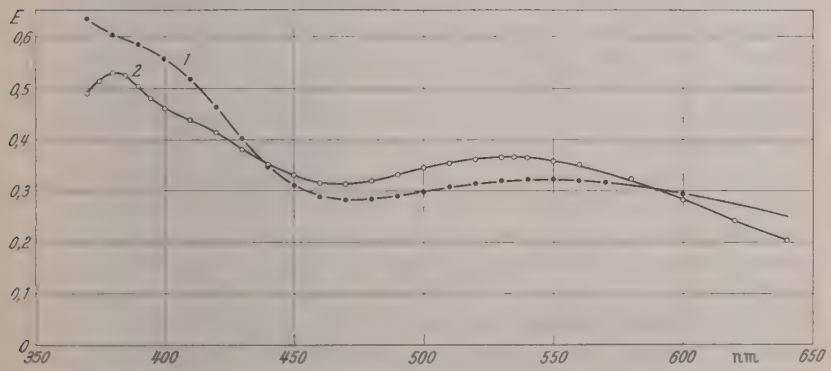



Abb. 9. Spektren von $10^{-4}$ m Vanadiumkomplexen in Chloroform. *1* Dioxinatovanadiumsäure (mit unsubstituiertem Oxin)*; *2* Bis-(CMAB-oxinato-)vanadiumsäure

* Die Kurve wurde der Diplomarbeit W. Rachwitz, Hannover 1956, unveröffentlicht, entnommen. Die Verbindung wurde bei $p_H$ 4,0 aus Biphthalatpufferlösung extrahiert. Gemessen wurde gegen reines Chloroform. Im kurzwelligen Bereich ist deshalb die Abweichung der Kurve 1 von Kurve 2 zum Teil auf freies Oxin zurückzuführen.

folgende Eigenschaften mit dem $VO(OH)Ox_2$ gemeinsam. 1. Sie lassen sich mit Alkoholen zu den gelbroten Estern der allgemeinen Formel $VO(OR)Ox_2$ umsetzen[3]. 2. Sie geben blaue bis grüne Säureadditionsverbindungen[2,13] der Formel $[V(OH)_2Ox_2]$ Cl und ähnliche.

Auch das Verhalten der Vanadiumverbindungen ist ein Beispiel dafür, daß die Komplexe der 7-substituierten Oxine den normalen Oxinaten weitgehend analog sind.

### 5. Aussichten für analytische Anwendungen der neuen Reagentien

Auf Grund der Verteilungskurven und der Spektren ergeben sich folgende Trennungs- und Bestimmungsmöglichkeiten, die im allgemeinen nur mit dem CMAB-Oxin überprüft wurden, da sich die anderen 7-substituierten Oxine — von wenigen Ausnahmen abgesehen — ähnlich verhalten.

*1. Vanadiumbestimmung.* Unterhalb $p_H$ 3—4, je nach Reagenskonzentration, werden nur Kupfer und Vanadium extrahiert. Wegen der abweichenden Spektren der V-Komplexe kann V neben kleinen Mengen Cu photometrisch bestimmt werden. Große Mengen Cu stören, weil Cu das Reagens verbraucht. Eisen(III) wird im sauren Bereich in geringem Umfange durch das Reagens reduziert und dann ebenfalls als schwarzgrüne Verbindung extrahiert, so daß gegebenenfalls der Vanadiumkomplex durch Reextraktion, Oxydation und erneute Extraktion gereinigt werden muß.

*2. Kupferbestimmung.* Kupfer kann zwischen $p_H$ 2 und 3 spezifisch extrahiert und bestimmt werden. Vanadium wird dabei durch $H_2O_2$ getarnt. Bei Gegenwart sehr großer Mengen Vanadium und nur kleiner Mengen zweiwertiger Metalle wird Kupfer oberhalb $p_H$ 8 extrahiert, mit 0,1 n Salzsäure reextrahiert und erneut bei $p_H$ 2—3 extrahiert. Auf diese Weise werden auch Störungen durch Eisen ausgeschlossen, das im alkalischen Bereich nicht durch das Reagens reduziert wird.

*3. Bleibestimmung.* Bei $p_H$ 8,5—10,5, je nach Komplexbildnerkonzentration, kann bei Gegenwart von KCN das Blei spezifisch extrahiert und bestimmt werden. Unter diesen Bedingungen stört kein anderes Element. Größere Mengen dreiwertiger Elemente werden zweckmäßigerweise durch Citrat in Lösung gehalten; dann muß bei $p_H$ 11,5 extrahiert werden.

*4. Magnesiumbestimmung.* Bei etwa $p_H$ 11,3—11,5 und bei Gegenwart von KCN und $NH_3$ kann Magnesium extrahiert und bestimmt werden. Dabei stört nur Blei, das durch eine Vorextraktion mit dem gleichen Reagens bei $p_H$ 8,5—10,5 entfernt wird, falls nur kleine Mengen vorliegen. Größere Mengen Blei werden durch Sulfidfällung aus saurer Lösung abgetrennt.

Unter diesen Bedingungen stören insbesondere Be und die Erdalkalielemente nicht die Mg-Bestimmung. Der höhere Extinktionskoeffizient des $NH_3$-freien Komplexes kann hierbei nicht ausgenutzt werden, denn bei höherem $p_H$-Wert, bei

Abwesenheit von $NH_3$, werden auch kleine Mengen Ca — und Spuren Sr und Ba — mitextrahiert, die die Chloroformphase grün färben. Bei $p_H$-Werten über 12 stört außerdem das $CN^-$ bei gleichzeitiger Anwesenheit von $Fe^{3+}$ durch Bildung einer roten Verbindung in der organischen Phase. Wahrscheinlich wird dabei durch $[Fe(CN)_6]^{3-}$ das Reagens oxydiert.

*5. Bestimmung von Zink in Cadmium.* Wie auf S. 250 ausgeführt, muß theoretisch durch eine einmalige Extraktion bei $p_H$ 8 das Zn gegenüber dem Cd um den Faktor 300 angereichert werden. Tatsächlich liegen die Verhältnisse noch günstiger, da die Cd-Extraktion mit dem CMAB-Oxin sehr $NH_3$-empfindlich ist. Bei hohen Ammoniumsalzkonzentrationen wird Cd praktisch nicht extrahiert, während die Zn-Bestimmung dadurch nicht beeinflußt wird. Selbstverständlich werden unter diesen Bedingungen alle Elemente mit kleineren oder ähnlichen $pE/n$-Werten wie Zn (Cu, Hg, Pb, Ni, Mn) mitextrahiert und müssen nachträglich abgetrennt werden.

*6. Bestimmung von Nickel in Kobalt.* Bei Gegenwart eines Oxydationsmittels wird aus ammoniakalischer Lösung (oberhalb $p_H$ 10,5) das Nickel quantitativ, das Kobalt überhaupt nicht extrahiert. Auch hierbei werden alle Elemente mit kleinerem oder ähnlichem $pE/n$-Wert wie Ni (5,7!) mitextrahiert und müssen nachträglich abgetrennt werden. Trotzdem kann diese Bestimmungsmöglichkeit des Ni von Interesse sein. Die Bestimmung von Ni in Co geht wesentlich besser mit dem CMAP-Oxin, das nur einen — $NH_3$-freien — Ni-Komplex bildet. Das $NH_3$-haltige Ni-CMAB-Oxinat ist relativ zersetzlich und zeigt mit der Zeit keine konstante Extinktion (vgl. Abb. 3, S. 254).

Bei dem erheblichen Vorteil der höheren Selektivität der neuen 7-substituierten Oxine gegenüber dem unsubstituierten Oxin darf ein Nachteil nicht unerwähnt bleiben: Die Verbindungen sind in Wasser praktisch unlöslich. Das kann zwar bei gewissen Trennungen von Vorteil sein, weil dann die wäßrige Phase nicht verunreinigt wird und unmittelbar für weitere Operationen zur Verfügung steht, es hat aber folgenden Nachteil:

Die Reaktion kann nur an der Phasengrenzfläche stattfinden und benötigt deshalb längere Zeit und intensiveres Schütteln. Auch die Sperrigkeit des Moleküls dürfte zu den Verzögerungen beitragen. Während man bei Extraktionen mit dem gewöhnlichen Oxin, z. B. bei der Mg-Bestimmung[16], nur 1—2 min von Hand zu schütteln braucht, benötigt man bei den 7-substituierten Oxinen im allgemeinen 15—20, zum Teil auch mehr, Minuten auf der Schüttelmaschine. Stärker verzögernd wirken auch Hilfskomplexbildner, wie Tartrat, Citrat und Phosphat, nicht dagegen Ammoniak.

Bei Be und $UO_2^{2+}$ ist die Verzögerung so groß, daß diese Elemente als praktisch nicht extrahierbar gelten können. $UO_2^{2+}$ wird zu kleinen Anteilen zwischen $p_H$ 6—8 bei langem Schütteln extrahiert. Auch Pd wird in geringem Umfange zwischen

$p_H$ 3—4 extrahiert. Es benimmt sich ähnlich wie bei Extraktionen mit unsubstituiertem Oxin[13], gegenüber dem das Pd die Koordinationszahl 4 (planar) betätigt. In sehr geringem Umfange werden aus ammoniakalischer Lösung mit hohem Komplexbildnerüberschuß auch $Ag^+$ und $Tl^+$ extrahiert. Bei Gegenwart von Aminen, wie n-Butylamin, können unter geeigneten Bedingungen Silber und Thallium(I) quantitativ als Ionenassoziate, wie $RNH_3[Ag(CMAB\text{-}Ox)_2]$, extrahiert werden, auf ähnliche Weise, wie mit dem unsubstituierten Oxin manche zweiwertigen Metalle als Ionenassoziate $RNH_3[MeOx_3]$[16,19] extrahierbar sind.

Der Nachteil der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit dürfte aber in den meisten Fällen durch die höhere Spezifität der neuen Verbindungen wieder aufgewogen werden, weil dadurch eine ganze Reihe von Vortrennungen und Vorextraktionen eingespart werden, so daß insgesamt doch eine Verkürzung der Arbeitszeit, insbesondere aber eine Verringerung der manuellen Arbeit erreicht wird.

## Zusammenfassung

Mittels Mannich-Reaktion wurden verschiedene in 7-Stellung substituierte 8-Hydroxychinolinderivate hergestellt, die in der Seitenkette ein oder mehrere N-Atome tragen. Dadurch wird das einbasisch-zweizähnige Oxin wahrscheinlich zu einbasisch-dreizähnigen Komplexbildnern. Die neuen Reagentien bilden mit zweiwertigen Ionen extrahierbare Komplexe und reagieren — bei Verteilungen zwischen Wasser und Chloroform — mit dreiwertigen Ionen nicht mehr. Sie erlauben spezifische Extraktionen und Bestimmungen für Kupfer und Blei, nahezu spezifische Bestimmungen für Vanadium (nur große Mengen Cu stören) und Magnesium (nur Pb muß vorher abgetrennt werden) sowie die Bestimmung von Zink in Cadmium und Nickel in Kobalt. Sowohl bezüglich der präparativen Darstellung als auch bezüglich ihrer Eignung können das 7-[α-(o-Carbomethoxyanilino)-benzyl]-8-hydroxychinolin (CMAB-Oxin) und das 7-[α-(o-Carbomethoxyanilino-picolyl]-8-hydroxychinolin (CMAP-Oxin) empfohlen werden. Die Untersuchungen wurden vorwiegend mit dem CMAB-Oxin durchgeführt.

Dem Verband der chemischen Industrie, Fonds der chemischen Industrie, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

## Literatur

[1] Bent, H. E., u. C. L. French: J. Amer. chem. Soc. **63**, 568 (1941). — [2] Bielig, H.-J., u. E. Bayer: Liebigs Ann. Chem. **584**, 96 (1953). — [3] Blair, A. J., D. A. Pantony u. G. J. Minkoff: J. Inorg. Nucl. Chem. **5**, 316 (1958). — [4] Bock, R., u. F. Umland: Angew. Chem. **67**, 420 (1955); vgl. diese Z. **150**, 281 (1956). — [5] Huffmann, E. H., u. L. J. Beaufait: J. Amer. chem. Soc. **71**, 3179 (1949). — [6] Irving, H. M.: Quart. Rev. (chem. Soc. London) V, 200 (1951). — [7] Irving, H. M., u. R. J. P. Williams: J. chem. Soc. (London) **1949**, 1841. — [8] Job, P.: Ann. Chim., Sér. 10, **9**, 113 (1928); Sér. 11, **6**, 96 (1936). — [9] Martell, A. E., u. M. Calvin: Die Chemie der Metallchelatverbindungen, S. 417 in der deutschen Übersetzung, Weinheim 1958. — [10] Merrit jr., L. L.: Analyt. Chemistry **25**, 718 (1953). — [11] Morrison, G. H., u. H. Freiser: Solvent Extraction in Analytical

Chemistry, New York 1957. S. 55. — [12] Phillips, J. P., R. Keown u. Qu. Fernando: J. org. Chemistry **19**, 907 (1954); J. Amer. chem. Soc. **75**, 4306 (1953). — Phillips, J. P., u. A. L. Duckwall: J. Amer. chem. Soc. **77**, 5504 (1955). — [13] Rachwitz, W.: Diplomarbeit Hannover (1956). — [14] Umland, F.: Habilitationsschrift. Hannover 1957. — [15] Umland, F., u. W. Hoffmann: Angew. Chem. **68**, 704 (1956). — [16] Umland, F., u. W. Hoffmann: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 234 (1957); vgl. diese Z. **162**, 118 (1958). — [17] Umland, F., u. W. Hoffmann: diese Z. **168**, 268 (1959). — [18] Umland, F., W. Hoffmann u. K.-U. Meckenstock: diese Z. **173**, 211 (1960). — [19] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock: diese Z. **165**, 161 (1959). — [20] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock: Angew. Chem. **71**, 373 (1959); vgl. diese Z. **173**, 167 (1960). — [21] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock: diese Z. **176**, 96 (1960).

Priv.-Doz. Dr. F. Umland,
Inst. f. Anorg. Chemie d. Technischen Hochschule, Hannover, Callinstraße 46

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

# Spectrophotometric Determination of Platinum

## Anthranilic Acid as a Reagent

By
**A. K. Majumdar and J. G. Sen Gupta**

With 4 Figures in the Text

*(Received July 2, 1960)*

In one of our previous publications, it was shown how anthranilic acid could best be utilised as a spectrophotometric reagent for the determination of osmium[3]. The same reagent forms with chloroplatinic acid at $p_H$ 5.0 a reddish violet complex having the absorption maximum at 500 nm. The system obeys Beer's law from 4 to 64 ppm of platinum(IV) with the optimum concentration range of 16 to 48 ppm and for this latter range the per cent relative error per 1% absolute photometric error is 2.87.

Job, molar ratio and slope ratio methods suggest the formation by the reagent of a 1:1 complex with platinum(IV); the dissociation constant of which is only of the order of $2.6 \cdot 10^{-4}$ when determined at 28° C.

### Experimental

*Apparatus.* Optical density and $p_H$ of the solutions were measured, respectively, by a Hilger Uvispek spectrophotometer and by a Cambridge $p_H$ indicator.

*Standard solutions.* A solution of platinum(IV) was prepared by dissolving 0.2130 g of platinum wire in aqua regia and then by continued evaporation with hydrochloric acid the nitric acid was removed. The residue was then dissolved in water with the addition of a few drops of hydrochloric acid and made up to a volume of 250 ml. Thus with respect to platinum the solution was $4.36 \cdot 10^{-3}$ M. From this stock solution, other weaker solutions were obtained by simple dilution.

Solutions of other platinum group metals and of other common ions were prepared by the methods described earlier[3].

*Reagent Solution.* A 2% solution of anthranilic acid was prepared by suspending 2 g of the acid in 100 ml water and dissolving the same with the addition of a required amount of sodium carbonate.

### *Absorbance Curves*

A few ml of chloroplatinic acid solution were added to 5 ml of the reagent solution, which after dilution to 15 ml with water was adjusted to $p_H$ 5.0. It was heated on the steam bath for about 15 minutes, then cooled to room temperature, diluted to 25 ml and its optical density was measured against a reagent blank.

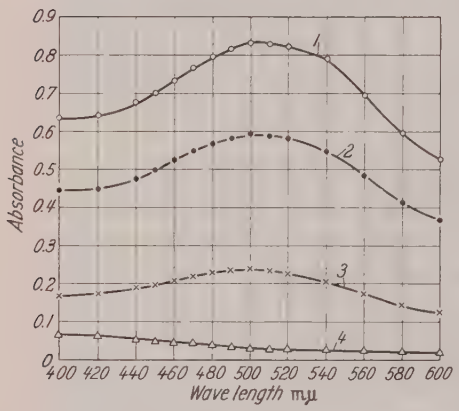



Fig 1. Absorbance curves for sodium anthranilate and its platinum(IV) complex at $p_H$ 5. Curve *1* 56 ppm platinum(IV) + 3 ml of 2% reagent (sodium salt). Curve *2* 40 ppm platinum(IV) + 3 ml of 2% reagent (sodium salt). Curve *3* 16 ppm platinum(IV) + 3 ml of 2% reagent (sodium salt). Curve *4* 3 ml of 2% reagent (sodium salt)

Curves in Fig. 1 indicate the absorption maximum of the complex to be at 500 mμ where the reagent has negligible absorption.

### *Effect of $p_H$, Reagent and Time*

The effect of the hydrogen ion concentration on the optical density of the complex was studied with a solution containing a definite amount of platinum (24 ppm), reagent (3 ml) and varying quantity of hydrochloric acid or sodium hydroxide. After the adjustment of $p_H$ to a certain value the solution was heated on steam bath for 15 min, cooled to room temperature, diluted to 25 ml and then its optical density was measured against a reagent blank at the same $p_H$.

The results show a maximum intensity of colour at 500 nm when the $p_H$ is 5.0.

On a study of the effect of reagent on the absorbance of the system, it was found that for 24 ppm of platinum the reagent required was 3 ml and a further increase in the concentration, up to 7 ml, did not produce any change in the absorbance value.

The rate of colour formation is very slow in the cold, but it increased with the temperature. Heating on a steam bath for 15—20 min is sufficient for complete reaction. Longer period, however, reduces the optical density of the system.

### *Beer's Law, Optimum Range and Accuracy*

In order to determine whether or not the system obeys Beer's law, a calibration curve was prepared. A series of solutions containing varying amounts of chloroplatinic ions and 3 ml of 2% reagent solution were

allowed to react at $p_H$ 5.0 on the steam bath. Absorbance measurements against a reagent blank confirmed that the BEER's law is obeyed from 4 to 64 ppm of platinum.

RINGBOM's[4] curve (per cent absorbance against log concentration) shows in Fig. 2 that the optimum concentration range is between 16 and 48 ppm of platinum and for this range the per cent relative error per 1% photometric error is only 2.87.

*Molar Extinction Coefficient and Sensitivity.* Molar extinction coefficient and SANDELL's spectrophotometric sensitivity for the colour complex, as calculated from BEER's law curve, are 2889.4 and 0.068 $\mu g/cm^2$, respectively.

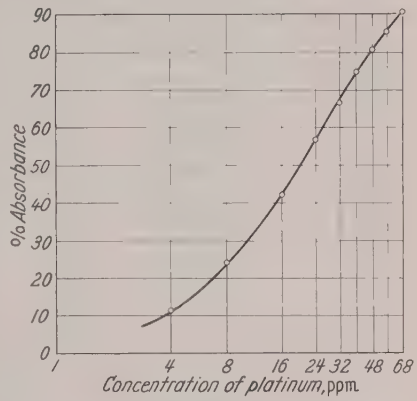



Fig. 2. Calibration curve for platinum(IV) anthranilic acid complex at $p_H$ 5

### *Effect of Diverse Ions*

The specificity of the colour reaction was determined with solutions containing 16 ppm of platinum(IV) under optimum conditions and varying amounts of the ionic species. Increase or decrease of 0.005 absorbance unit was taken as interference. Thus $Pd^{2+}$, $Ir^{4+}$, $Sr^{2+}$, $W^{6+}$, $Th^{4+}$ and $Zr^{4+}$ were tolerated when present in 1:1 ratio with platinum; $U^{6+}$, $Mn^{2+}$, $Cd^{2+}$, and $Ba^{2+}$ were tolerated up to 1:2 ratio, whereas $Mg^{2+}$ and $Ca^{2+}$ up to even 1:7 ratio. EDTA (disodium salt) and $Ru^{3+}$, $Rh^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Hg^{2+}$, $Bi^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$ and $Fe^{3+}$ interfere.

### *Nature of the Complex in Solution*

Three methods were applied for ascertaining the nature of platinum(IV)-anthranilic acid complex in solution. These were the continuous variation method of JOB[2], the molar ratio method of YOE and JONES[5], and the slope ratio method of HARVEY and MANNING[1].

For JOB, equimolecular solutions of platinum(IV) and reagent were mixed in the appropriate amounts and the colour of these solutions were developed under conditions already stated and their absorbances at 500 nm were measured against water. Absorbance measurements of solutions with excess of platinum and smaller amounts of reagent were not possible due to the separation of metallic platinum.

Fig. 3 shows that in solution platinum(IV) forms a 1:1 complex with the reagent. This composition was also confirmed by the other two methods.

*Dissociation Constant of the Complex.* For evaluating the dissociation constant of the complex, mixtures of non-equimolecular solutions of platinum(IV) and the reagent were prepared under experimental conditions narrated above and their absorbances at 500 nm were measured.

From the data in Fig. 4, the dissociation constant was calculated by Job's equation[2] and is found to be $2.6 \cdot 10^{-4}$ at 28° C.

Similar spectrophotometric studies of platinum(IV) with *o-aminophenol-p-sulphonic acid* suggest that the reagent forms a coloured complex with maximum absorption at 420 nm. The optimum conditions

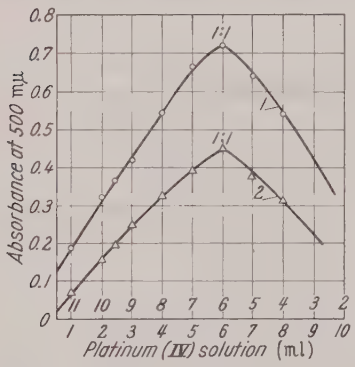



Fig. 3. Determination of the reaction ratio of reagent to platinum(IV) by Job's method. Curve *1* Concn. of platinum(IV) = concn. of anthranilic acid (sodium salt) = $1.09 \cdot 10^{-3}$ M. Curve *2* Concn. of platinum(IV) = concn. of anthranilic acid (sodium salt) = $0.545 \cdot 10^{-3}$ M. Total volume 12 ml in each case

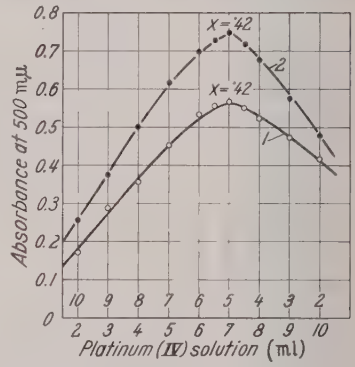



Fig. 4. Absorbance of mixtures of non-equimolecular solutions. Curve *1* Concn. of platinum(IV) = $0.545 \cdot 10^{-3}$ M; concn. of anthranilic acid (sodium salt) = $2 \cdot 0.545 \cdot 10^{-3}$ M. Curve *2* Concn. of platinum(IV) = $0.67 \cdot 10^{-3}$ M; concn. of anthranilic acid (sodium salt) = $2 \cdot 0.67 \cdot 10^{-3}$ M. Total volume 12 ml in each case

for colour reactions are 1 ml of 1% reagent solution, a $p_H$ range of 5 to 6 and a reaction period of 2 hours and 15 minutes for maximum colour development. Beer's law for the system is obeyed from 1 to 26 ppm of platinum(IV) though, the optimum concentration range is between 8 and 24 ppm where the percent relative error per 1% absolute photometric error is 3.0. The composition and the average dissociation constant at 22° C of the complex in solution are the same as was observed with anthranilic acid.

## Summary

Anthranilic acid when heated on the steam bath with chloroplatinic acid at $p_H$ 5.0 gives a reddish violet complex having absorption maximum at 500 nm. The violet coloured system obeys Beer's law from 4 to 64 ppm of platinum(IV) with an optimum concentration range of 16 to 48 ppm where the per cent relative error per 1% absolute photometric error is 2.87.

Composition studies by three techniques suggest the formation by platinum(IV) of a 1:1 complex with the reagent, and the dissociation constant of the complex is $2.6 \cdot 10^{-4}$ only when measured at 28° C.

### References

[1] Harvey, A. E., and D. L. Manning: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4488 (1950). — [2] Job, P.: Ann. Chimic (10) **9**, 113 (1928). — [3] Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 532 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **173**, 262 (1960). — [4] Ringbom, A.: Z. analyt. Chem. **115**, 332 (1938/39). — [5] Yoe, J. H., and A. L. Jones: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 111 (1944); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 181 (1949).

Prof. A. K. Majumdar, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

---

Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo (Japan)

# Zur Thermo- und Magnetoanalyse des Ni-Fe-Systems mit Elektronen

Von
**S. Yamaguchi**

Mit 5 Textabbildungen

*(Eingegangen am 8. Juli 1960)*

In der vorliegenden Arbeit wird über die Verwendung der Elektronenstrahlen zur Erwärmung des Gegenstandes, zur Kristallanalyse durch Beugung an demselben und zur magnetischen Analyse mit Hilfe des Lorentz-Effektes berichtet.

### Experimente

Als Versuchsprobe diente die Legierung Invar (Fe/Ni :64/36), von der durch Feilen ein Pulver hergestellt wurde. Teilchen dieses Pulvers (Korngröße etwa 1 $\mu$) sättigten sich magnetisch, indem sie sich an die scharfe Kante einer gewöhnlichen Rasierklinge (Remanenz: etwa 10000 Gauß) anziehen ließen (siehe Abb. 1). Die Elektronenstrahlen streiften diese magnetisierten Probeteilchen und gaben deren Beugungsbild.

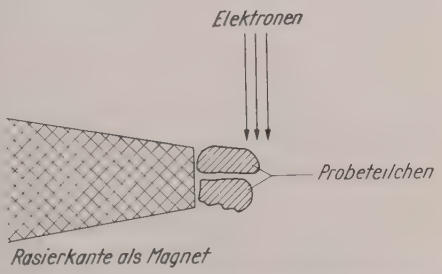



Abb. 1. Anordnung der Elektronenbeugung an den magnetisierten Teilchen

Man kontrollierte die Temperaturerhöhung der Versuchsprobe von Zimmertemperatur (etwa 20° C) bis 300° C dadurch, daß man die Stromstärke, die Spannung der eingestrahlten Elektronenstrahlen und die Bestrahlungsdauer der Probe änderte.

Das in Abb. 2 wiedergegebene Doppelbild wurde folgendermaßen aufgenommen: *Zuerst* wurde das Beugungsbild aus der *kälteren* Probe aufgenommen. Dabei vermied man es sorgsam, die Probe durch längeres

Abb. 2. Doppelbild aus den kälteren und aus den wärmeren Invarteilchen. Exzentrizität an den Beugungsringen belegt die Differenz zwischen den beiden magnetischen Zuständen. Wellenlänge: 0,0299 Å. Stromstärke der Elektronen: 100 $\mu$A. Kameralänge: 495 mm. Positiv in 3,5facher Vergrößerung

Bestrahlen mit den Elektronenstrahlen zu erwärmen. Während der zum Photographieren notwendigen Bestrahlungsdauer von $^1/_2$ sec war die Temperaturerhöhung der Probe zu vernachlässigen. Auf dieses Bild der kälteren Probe wurde ein Beugungsbild der *wärmeren* Probe überlagert, die mit den Elektronen 2 min dauernd bestrahlt worden war. Während dieses Prozesses wurden sowohl die Wellenlänge (0,0299 Å) und die Stromstärke (100 $\mu$A) der eingestrahlten Elektronen als auch die Lage der Photoschicht und die der Probe konstant gehalten.

Man erkennt in Abb. 2, daß die Beugungsringe aus der kälteren und der wärmeren Probe *exzentrisch* eintreten. Dies beruht darauf, daß die beiden Zustände der Probe magnetisch voneinander verschiedene Effekte auf die Elektronen ausüben.

### *Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung*

Die Temperatur der kälteren Probe in Abb. 2 lag unterhalb ungefähr 40° C, was sich daraus ergab, daß man ein kristallines Beugungsbild von Paraffin (Schmelzpunkt etwa 40° C) unter denselben Bedingungen

wie für die kältere Probe in Abb. 2 erhielt. Dagegen überstieg die Temperatur der wärmeren Probe den Schmelzpunkt des Paraffins, da man unter diesen Bestrahlungsbedingungen (2 min und 100 $\mu$A) ein amorphes Bild des geschmolzenen Paraffins beobachtete. Wegen der Versuchsresultate am Paraffin sei auf eine frühere Mitteilung des Autors verwiesen[4].

Die Messung der Ringexzentrizität $\Delta Z$ in Abb. 2 führt ohne weiteres zur Abschätzung der Veränderung $\Delta B$ der magnetischen Induktion in Abhängigkeit von der Temperaturerhöhung der Probe:

$$\Delta Z = k \cdot \Delta B, \qquad (1)$$

wobei die Proportionalitätskonstante $k = eL\lambda l/h$ ist. Die physikalischen Bedeutungen dieser Buchstaben sind in der vorangegangenen Mitteilung[5] erläutert worden. Die Messung in Abb. 2 ergibt $\Delta Z = 0{,}04$ cm und $k = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm/Gauß. Also erhalten wir nach Gl. (1) $\Delta B = 4000$ Gauß. Dieser $\Delta B$-Wert stimmt annähernd mit der Differenz zwischen der bekannten Sättigungsinduktion von Invar (etwa 15000 Gauß)[1] und der Remanenz der Rasierklinge (10000 Gauß) überein. Dies bedeutet, daß in Abb. 2 der Übergang des ferromagnetischen Zustandes von Invar in den paramagnetischen stattgefunden hat, d. h. die Temperatur der Probe hat den Curie-Punkt des Invars ($C_1$: 120° C) überstiegen. Abb. 2 erfaßt also die Punkte I und II im bekannten magnetischen Phasendiagramm des Fe-Ni-Systems[3], wie es in Abb. 3 wiedergegeben ist.

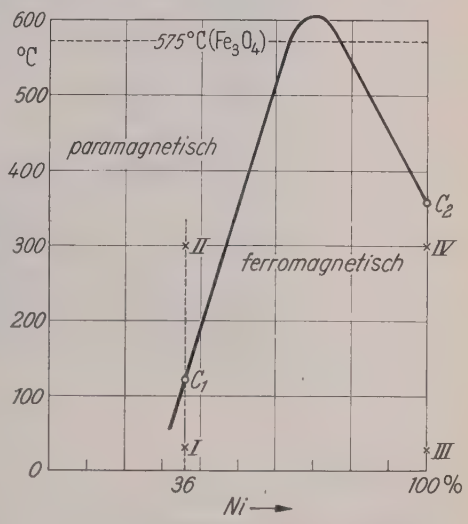



Abb. 3. Das Phasendiagramm des Ni-Fe-Systems. $C_1$ Curie-Punkt des Invars (120° C). $C_2$ Curie-Punkt des Nickels (358° C). *I* und *II* entsprechen dem Bild der kälteren und dem der wärmeren Probe in Abb. 2. *III* und *IV* sind beobachtbar bei Abb. 5

Die vorstehenden Schlüsse werden durch die Beobachtung bestätigt, daß beim dauernden Bestrahlen der Invarteilchen in der in Abb. 1 erläuterten Anordnung mit den stärkeren Elektronen sich einige der erhitzten Teilchen von der Rasierklinge entfernen. Die Temperatur dieser Invarteilchen überstieg also den Curie-Punkt (120° C), sie verhielten sich infolgedessen unter der Herrschaft der Gravitation paramagnetisch. Für alle Invarteilchen trifft dies aber nicht zu.

Die Erklärung geben die schwächeren Beugungsringe in Abb. 2, die für $Fe_3O_4$ (Magnetit) als Beimengung in der Invarprobe charakteristisch

sind. Dieses ferromagnetische Oxyd weist einen wesentlich höheren Curie-Punkt (575° C) auf[1] und es kann verursachen, daß die Invarteilchen an die Rasierkante in Abb. 1 noch angezogen bleiben, auch wenn

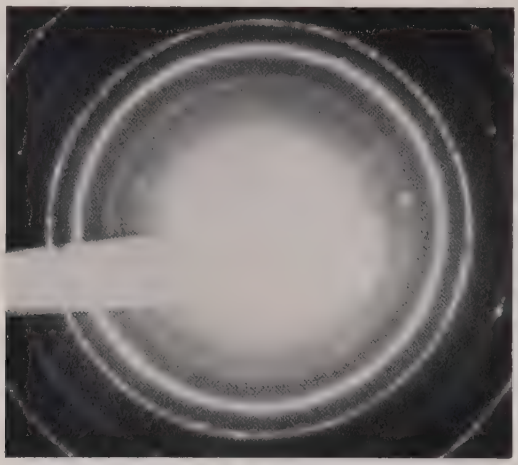


Abb. 4. Doppelbild aus den paramagnetischen Invarproben bei der Temperatur oberhalb dieser Punktes. Keine Ringexzentrizität

sie paramagnetisch geworden sind. Gleichzeitig zeigt diese Beobachtung, daß die Probe unter den gegebenen Umständen unterhalb 575° C geblieben ist (siehe Abb. 3).

Abb. 4 ist ein Doppelbild, wobei das Bild aus der 2 min bestrahlten Probe und das aus einer 4 min weiter bestrahlten Probe aufeinander überlagert sind (Stromstärke: 100 $\mu$A, Wellenlänge: 0,0299 Å). In diesem Bild gibt es keine Exzentrizität unter den Beugungsringen. Dies zeigt, daß die Probe schon nach 2 min langer Bestrahlung den Curie-Punkt überstiegen hatte und infolgedessen paramagnetisch geworden war. Dieser paramagnetische Zustand in Abb. 4 entspricht dem Punkt II auf dem Diagramm der Abb. 3.

### *Versuch an reinem Nickel*

An den magnetisierten Nickelteilchen wurde die Elektronenanalyse nach der in Abb. 1 erläuterten Anordnung ausgeführt. Das in Abb. 5 wiedergegebene Doppelbild wurde an der Nickelprobe unter den gleichen Bedingungen wie bei Abb. 2 aufgenommen, um den Magnetzustand derselben in Abhängigkeit von Temperaturerhöhung zu ermitteln. Die in Abb. 5 gemessene Ringexzentrizität ($\Delta Z$ 0,02 cm) gestattet nach Gl. (1) die Abschätzung der Änderung der Sättigungsinduktion des

Nickels bei Temperaturerhöhung. Die Schätzung ergibt $\Delta B \approx 2000$ Gauß bei $k = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm/Gauß. Dieser Wert stimmt annähernd mit der Differenz der Sättigungsinduktionen des Nickels bei 20° C und 300° C

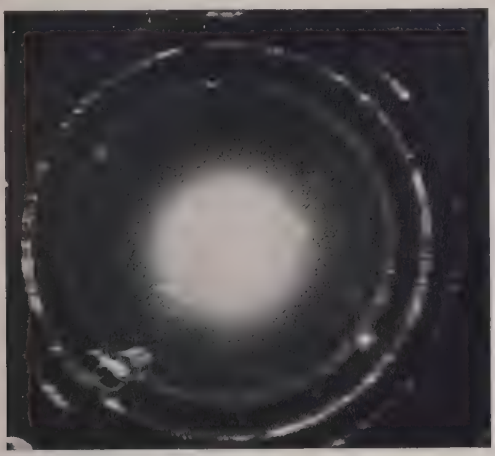


Abb. 5. Doppelbild aus den kälteren und den wärmeren Nickelteilchen. Ringexzentrizität belegt, daß die Sättigungsinduktion der kälteren von denen der wärmeren Probe verschieden ist. Die erstere und die letztere entsprechen den Punkten *III* und *IV* auf Abb. 3. Wellenlänge: 0,0336 Å

überein[2]. Die Temperaturerhöhung von 20 – 300° C genügt nicht, um den Curie-Punkt des Nickels ($C_2$: 358° C) zu übersteigen. Abb. 5 entspricht den Punkten III und IV in Abb. 3 (S. 271).

## Zusammenfassung

Proben einer Nickeleisenlegierung (Invar) wurden mit Elektronenstrahlen (Wellenlänge: 0,03 Å, Stromstärke: 100 $\mu$Å) erwärmt. Mit Hilfe des Lorentz-Effektes bei der Elektronenbeugung konnten Beobachtung über die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung gemacht werden, die mit dem magnetischen Phasendiagramm des Fe-Ni-Systems in Einklang stehen.

## Literatur

[1] Bozorth, R. M.: Ferromagnetism, S. 723 u. 870, Bell Laboratory Series D. Van Nostrand Co., Princeton 1956. — [2] Kaya, S.: Ferromagnetismus (japanisch), S. 101. Iwanami-Verlag, Tokio. — [3] Masing, G.: Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, S. 576. Springer 1950. [4] Yamaguchi, S.: Z. angew. Physik 8, 221 (1956).— [5] Yamaguchi, S.: diese Z. **165**, 105 (1959).

S. Yamaguchi, Institute of Physical and Chemical Research, 31 Kamifuji (Hongo), Tokio, Japan

Aus dem Deutschen Lederinstitut Freiberg/Sachsen
(Direktor: Prof. Dr. F. Stather)

# Über die Papierchromatographie formaldehydkondensierter Hydroxyaryle nach vorheriger Kupplung zu Azofarbstoffen

Von
G. Reich, W. Barthel und L. Müller

*(Eingegangen am 29. Juli 1960)*

Die Herstellung der wichtigsten synthetischen Gerbstoffe erfolgt vornehmlich durch Kondensation von Phenolen ($R_1$) und aromatischen Sulfonsäuren ($R_2$) mit Formaldehyd[5]. Dabei können sowohl Eigenkondensationsprodukte der Phenole ($R_1-CH_2-R_1$) bzw. Sulfonsäuren ($R_2-CH_2-R_2$) als auch Mischkondensate ($R_1-CH_2-R_2$) beider Verbindungstypen gebildet werden. Die für Löslichkeit und Gerbvermögen notwendige Verknüpfung der aromatischen Kerne erfolgt in der Regel über Methylenbrücken.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Zusammensetzung derartiger Produkte wurden einzelne Substanzen aus diesen Vielstoffsystemen präparativ isoliert und entsprechende Versuche zur Aufklärung ihrer Konstitution und zur Feststellung ihrer gerberischen Eigenschaften durchgeführt[6,7]. Hierbei leistete die Papierchromatographie wertvolle Dienste, indem sie die schrittweise Isolierung und Reinigung definierter Substanzen aus derartigen Kondensationsprodukten zu verfolgen gestattete und ferner einen eindeutigen Vergleich zwischen isolierten und synthetisierten Verbindungen auf Grund der $R_f$-Werte und des Kupplungsverhaltens ermöglichte. Hingegen konnten aus den chromatographischen Ergebnissen allein keine Rückschlüsse auf die Zusammensetzung dieser Verbindungen gezogen werden.

Im weiteren Verlaufe der angeführten Arbeiten konnte aber durch Reaktion derartiger Hydroxyaryl-Kondensate mit Diazoverbindungen und anschließender papierchromatographischer Untersuchung der entstandenen Azofarbstoffe eine Methode entwickelt werden, die in kurzer Zeit auch Einblick in den chemischen Aufbau derartiger Kondensate gestattete. Über Grundlagen, Ausführung und Ergebnisse dieser Methode, die über das begrenzte Gebiet synthetischer Gerbstoffe hinaus allgemeine Bedeutung besitzen dürfte, wird im folgenden berichtet.

## Grundlagen der Methode und Gegenstand der Untersuchungen

Nach Ziegler u. Zigeuner[8] wird bei der Reaktion von 4,4′-Dihydroxydiphenylmethanen mit Diazoverbindungen die kernverknüpfende Methylenbrücke als Formaldehyd abgespalten und somit entstehen die Azofarbstoffe der beiden Hydroxyarylspaltprodukte. Analoges Verhalten des 2,2′-Dihydroxydinaphthylmethans haben Möhlau u. Strohbach[4] beobachtet. Andererseits ist es nach Arbeiten von Hossfeld[3], Chang, Hossfeld u. Sandström[2] sowie Ashmore u. Savage[1] möglich, Hydroxyaryle nach Überführung in Azofarbstoffe papierchromatographisch zu charakterisieren.

Durch Kombination dieser beiden bekannten Möglichkeiten gelang es uns, für zunächst untersuchte Formaldehyd-Kondensate aus 2-Naphthol und 2-Naphtholsulfonsäuren eine zur Konstitutionsaufklärung derartiger Verbindungen geeignete Methode zu entwickeln, da festgestellt werden konnte, daß nicht nur unsubstituierte, sondern auch Sulfonsäuregruppen tragende Hydroxyaryl-Formaldehyd-Kondensate gleichermaßen der vorerwähnten Spaltung durch Diazoverbindungen unterliegen.

## Durchführung der Kupplung und Chromatographie der Azofarbstoffe

Jeweils 1 ml der Substanzlösung (2 g in 100 ml) wird mit 4,5 ml der Lösung der Diazoverbindung — erhältlich, indem 25 ml Sulfanilsäurelösung (7,5 g in 1 l) mit 2 ml Natriumnitritlösung (50 g in 1 l) versetzt werden — gemischt. Durch Zusatz weniger Tropfen 2 n NaOH-Lösung stellt man anschließend alkalisch ($p_H$ 9), wobei die Kupplung unter Farbstoffbildung prompt einsetzt. Die Alkalimenge kann auf Grund der oft unterschiedlichen Acidität der Substanzlösung von vornherein nicht genau dosiert werden.

Von dieser Farbstofflösung werden 30 $\mu$l zur papierchromatographischen Untersuchung aufgetragen. Gearbeitet wird nach der Rundfiltermethode auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2040a. Als Fließmittel dient eine Mischung aus n-Butanol-Eisessig-Wasser im Verhältnis 4:1:5. Zu 100 ml der organischen Phase werden vor Gebrauch noch 10 ml Äthylenglykol zugesetzt. Die Ausbildung der einzelnen Farbstoffringe kann während der chromatographischen Trennung gut verfolgt werden.

Man kann auch so verfahren, daß die Hydroxyaryl-Formaldehyd-Kondensate chromatographiert und auf dem Papier mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt werden. Die Farbstoffe der interessierenden Verbindungen werden danach getrennt ausgewaschen, auf die erforderliche Konzentration eingeengt und abermals chromatographiert. Auf diese Weise ist es möglich, die normale chromatographische Charakterisierung derartiger Kondensate durch $R_f$-Werte und Kupplungsfarbe gleich mit der geschilderten neuen Methode zu verbinden. Ein weiterer Vorteil dieser Variante besteht darin, daß es nicht notwendig ist, die Substanzen vorher in reiner Form zu gewinnen, da diese durch das Chromatographieren aufgetrennt werden. Voraussetzung hierfür ist

selbstverständlich die Vollständigkeit des Trenneffektes. Praktisch bedeutet dies konstitutionelle Charakterisierung im Mikromaßstab bei relativ einfacher Arbeitsweise.

## Anwendungen und Ergebnisse

Zunächst erfolgte die getrennte Darstellung und Charakterisierung der Farbstoffe der Spaltprodukte, die bei der Kopplung unserer untersuchten Kondensate zu erwarten waren. Es handelte sich dabei um die Kupplungsprodukte des 2-Naphthols (abgekürzt N), der 2-Naphthol-6-sulfonsäure (Schäffersche Säure, abgekürzt S) und der 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure (R-Säure, abgekürzt R). Danach wurden die interessierenden Kondensate mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt und die dabei gebildeten Farbstoffe chromatographiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

| Verbindung | $R_f$-Wert normal | $R_f$-Wert der Azofarbstoffe | Farbe der Azofarbstoffe |
|---|---|---|---|
| N | 1,0 | 0,85 | rotorange |
| S | 0,77 | 0,63 | orange |
| R | 0,52 | 0,40 | rot |
| N—$CH_2$—N | 1,0 | 0,85 | rotorange |
| S—$CH_2$—S | 0,63 | 0,63 | orange |
| R—$CH_2$—R | 0,45 | 0,40 | rot |
| S—$CH_2$—N | 0,84 | 0,63 | orange |
| | | 0,85 | rotorange |
| R—$CH_2$—N | 0,72 | 0,40 | rot |
| | | 0,85 | rotorange |

Die angegebenen $R_f$-Werte beziehen sich auf die beschriebene chromatographische Verfahrensweise. Prinzipiell gleichartige Auftrennungen erhält man mit den Fließmitteln n-Butanol-14 n Ammoniak bzw. sek. Butanol-9 n Ammoniak im Verhältnis 3:1 bzw. 7:3, wobei sich verständlicherweise andere $R_f$-Werte ergeben.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure bei den untersuchten Kondensaten eindeutig zu den Azofarbstoffen der Ausgangskomponenten führt, wodurch sich die entsprechenden Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Kondensate ziehen lassen.

## Zusammenfassung

Es wird eine chromatographische Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung von Hydroxyaryl-Formaldehyd-Kondensationsprodukten beschrieben und ihre Brauchbarkeit experimentell belegt. Die Kondensate werden mit diazotierter Sulfanilsäure umgesetzt und die entstehenden Azofarbstoffe der Spaltprodukte papierchromatographisch charakterisiert. Die Methode ist für alle durch Diazoverbindungen spaltbaren Hydroxyaryl-Formaldehyd-Kondensate anwendbar, bei denen die Azofarbstoffe der Ausgangsverbindungen chromatographisch erfaßbar sind.

### Literatur

[1] Ashmore, S. A., u. H. Savage: Analyst **77**, 439 (1952); vgl. diese Z. **143**, 375 (1954). — [2] Chang, W. H., R. L. Hossfeld u. W. M. Sandström: J. Amer. chem. Soc. **74**, 5766 (1952); vgl. diese Z. **142**, 50 (1954). — [3] Hossfeld, R. L.: J. Amer. chem. Soc. **73**, 852 (1951); vgl. diese Z. **142**, 50 (1954). — [4] Möhlau, R., u. E. Strohbach: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 804 (1909). — [5] Reich, G.: Leder **7**, 289 (1956); **8**, 229 (1957); **9**, 6 (1958). — [6] Reich, G.: Leder **10**, 261 (1959). — [7] Reich, G.: Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstitut Freiberg **15**, 54 (1959). — [8] Ziegler, E., u. G. Zigeuner: Mh. Chem. **79**, 363 (1948).



Dr. habil. G. Reich,
Direktor-Stellvertreter, Deutsches Lederinstitut, Freiberg (Sachsen)


---

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

## II. Analyse anorganischer Stoffe

**Zur chromatographischen Trennung der Alkalimetalle** schlägt E. C. Martin[1] als Lösungsmittel mehrfach dest. Methanol mit 1—10% 15 n Ammoniak vor. Chromatographiert wird aufsteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 bis zu 90 min und einer Höhe von 18 cm bei 20—25° C. — Zur Entwicklung wird eine Lösung von 0,005% Bromphenolblau in 20%igem Äthanol aufgesprüht, die vorher mit 0,1 n Natronlauge neutralisiert worden war. Die Alkalimetalle erscheinen nach dem Trocknen bei 100° C (15—30 min) als rote Flecke auf gelbem Grund. — Die Untersuchungen beziehen sich auf die Metalle Li, Na, K, Rb, Cs (Mg, Ca, Sr, Ba, Ag, Cd) als Nitrate und Chloride. Die $R_f$-Werte als Nitrate werden mitgeteilt. Durch Radiographie wird die voneinander unabhängige Wanderung der Kationen und entsprechenden Anionen bestätigt. Von den Anionen wurden Perchlorat, Bromid, Jodid, Carbonat und Sulfat untersucht; lediglich die beiden letzten verursachen bei Li, Na und K eine Erniedrigung der $R_f$-Werte. Die Flecke der Anionen sind gelb, die der Erdalkalimetalle weisen etwa die Neutralfarbe des Bromphenolblaus auf und zeigen Schwanzbildung (Mg wandert überhaupt nicht). Ag und Cd (als Amine) geben Flecke von ähnlicher Färbung wie die Alkalimetalle. Die einfache und schnelle Methode wird besonders zur Trennung nach vorangegangener Sulfid- oder Carbonatfällung empfohlen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 142—144 (1960). A. Spang

**Die Trennung der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium** führen C. Gualandi, I. Mazzei und G. Burana[1] am *Kationenaustauscher* durch[2]. Amberlite IR 120 (30 ml) wird in üblicher Weise mit Salzsäure und Wasser gewaschen und dann mit 50 ml der Eluierlösung behandelt. Die neutrale Lösung der Chloride des Kaliums, Rubidiums und Caesiums wird auf den Austauscher gebracht, und dann werden die Metalle nacheinander eluiert, wobei zuerst Caesium, dann Rubidium und schließlich Kalium erscheint. Die Bestimmung der einzelnen Elemente erfolgt mit dem Flammenphotometer. Die Eluierlösung ist aus 57,5 g Phenol, 22,5 ml Methanol und 20 ml konz. Salzsäure zusammengesetzt. — *Trennung Cs/Rb.* Es werden 66,8 mg Cs und 46,6 mg Rb angewendet. Caesium erscheint nach 150 ml durchgelaufener Eluierlösung und hört bei 825 ml auf, während Rubidium nach 900 ml kommt und nach 1575 ml ausgewaschen ist. Gefunden werden 66,2 mg Cs und

43 mg Rb. — Andere Trennungen sind in der Tabelle angeführt. — Die Trennungen der einzelnen Alkalimetalle sind recht scharf, wie dies auch die im Original abgebildeten Elutionskurven zeigen. Die Ausbeuten an Caesium und Kalium sind

Tabelle

| Trennung | Angewendet mg | Es erscheint nach ... ml | Die Elution ist beendet nach ... ml | Gefunden mg |
|---|---|---|---|---|
| Cs/K | 66,8 Cs | Cs 125 | Cs 725 | 66,3 Cs |
| | 19,75 K | K 970 | K 1950 | 19,5 K |
| Rb/K | 46,6 Rb | Rb 975 | Rb 1625 | 43,1 Rb |
| | 19,75 K | K 1625 | K 2375 | 19,6 K |
| Cs/Rb/K | 66,8 Cs | Cs 50 | Cs 700 | 66,7 Cs |
| | 46,6 Rb | Rb 775 | Rb 1375 | 42,85 Rb |
| | 19,75 K | K 1625 | K 2375 | 19,7 K |

ebenfalls gut, aber bei Rubidium ziemlich schlecht. Das Verfahren braucht große Mengen an Eluierflüssigkeit und daher auch ziemlich viel Zeit und Aufwand.

[1] Ann. Chimica **49**, 1941—1980 (1959). Univ. Bologna und Univ. „del Sacro Cuore", Piacenza (Italien). — [2] Vgl. auch Venturello, G., C. Gualandi u. J. Mazzei: Ann. chimica **49**, 149 (1959); vgl. diese Z. **172**, 280 (1960).

R. Klement

**Die Bestimmung von Kupfer mit α-β-Dioximinoacetoacetanilid** beschreiben J. S. Dave und A. M. Talati[1]. — *Arbeitsvorschrift.* Ein aliquoter Teil der das Kupfer als Chlorid enthaltenden Lösung wird auf etwa 200 ml verdünnt und erwärmt. Dann wird eine ausreichende Menge einer 1%igen alkoholischen Lösung des Reagenses (hergestellt aus Acetoacetanilid[2]; 1 g auf 0,09 g Cu) zugegeben und der $p_H$-Wert auf 6—7 eingestellt. Die braune Fällung wird 30 min auf dem Wasserbad erwärmt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110—120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umrechnungsfaktor von $CuC_{20}H_{20}O_6N_6$ auf Cu ist 0,1261. — Die Fällung ist nur innerhalb des $p_H$-Bereiches 4,4—8,3 vollständig. Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Zink und Cadmium stören bei $p_H$ 6—7 nicht.

[1] J. Indian chem. Soc. **36**, 830—832 (1959). M. S. Univ. Baroda (Indien). — [2] Dave, J. S., u. A. M. Talati: Current Sci. **26**, 326 (1957). R. Ellmer

**Über eine spektrophotometrische Kupferbestimmung mit Ammoniumpyrophosphat** für den Bereich von 7—30 mg Cu/25 ml berichtet C. J. Keattch[1]. Probelösungen mit 7—30 mg Cu werden mit Ammoniak (1 + 4) auf einen $p_H$-Wert zwischen 10 und 11 eingestellt und mit 0,2 m Ammoniumpyrophosphatlösung (siehe unten) im 25 ml-Meßkolben aufgefüllt. Die Messung erfolgt bei 650 nm gegen einen Reagentien-Blindansatz. Die Einmeßkurve wird mit Kupfertestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt bis 30 mg/25 ml das Lambert-Beersche Gesetz. Die Färbung ist mindestens 48 Std beständig. Ein Temperatureinfluß bis 35° C konnte nicht festgestellt werden. Der relative Analysenfehler bei einem absoluten Photometerfehler von 1% wird mit ± 2,9% angegeben. Chloride, Nitrate, Sulfate, Perchlorate, $Sn^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ und $Mn^{2+}$ stören nicht. Pb und Bi bilden Niederschläge, die durch Filtration vorher entfernt werden. Co und Ni stören. So täuschen 5,0 mg Co 0,6 mg und 10,0 mg Co 2,0 mg Cu vor. 5,0 mg Ni entsprechen 0,55 mg, während 10,0 mg Ni 1,0 mg Cu äquivalent sind. — *Ammoniumpyrophosphatlösung.* Man löst 20 g Pyrophosphorsäure in 100 ml Wasser und filtriert, falls notwendig. Unter Kühlen und Rühren gibt man langsam Ammoniak (D 0,880) zu, bis sich ein weißer Niederschlag bildet. Man läßt absitzen, saugt

in einen Büchner-Trichter ab und wäscht 2—3 mal mit Ammoniak (D 0,880) sowie 1 mal mit Aceton. Man trocknet bei Raumtemperatur, indem man das Salz gelegentlich mit einem Spatel durchmischt. Wenn der Acetongeruch verschwunden ist, kann man die Reagenslösung (50 g/l) ansetzen.

[1] Talanta (London) **3**, 351—355 (1960). Battersea Coll. Techn., London (England). H. Pohl

**Die Bestimmung von Silber mit Hydrazinsulfat** behandeln J. Vulterin und J. Zýka[1] im Anschluß an frühere Arbeiten[2]. Die Reduktion von Silber zum Metall durch Hydrazinsulfat in Gegenwart von Ammoniak und Alkalihydroxyd verläuft nach der Reaktion: $4\,Ag(NH_3)_2^+ + N_2H_4 + 4\,OH^- \rightarrow 4\,Ag + N_2 + 8\,NH_3 + 4\,H_2O$ und kann zur potentiometrischen Bestimmung ausgenutzt werden. — *Analysenvorschrift.* Ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Probe mit 40—200 mg Silber wird zur Bildung des Komplexes mit 10%igem Ammoniak versetzt. Nach Zusatz von 20 ml 30%iger Natriumhydroxydlösung wird auf etwa 50 ml verdünnt und mit 0,05 m Hydrazinsulfatlösung potentiometrisch titriert (Silber- und Kalomelelektrode). 1 ml 0,05 m $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$-Lösung entspricht 21,574 mg Silber. Es wird weiter festgestellt, daß Kupfer (im Gewichtsverhältnis 1:3 zu Silber), Zink (25:1), Nickel (3:1), Blei (5:1), Aluminium (2:1), Cadmium (5:1), Eisen (2:1), Chloride (20:1), Nitrate (20:1), Sulfate (40:1) und Carbonate (10:1) keine Störungen verursachen. In Gegenwart der 2wertigen Mangan-, Kobalt- und Quecksilbersalze sind dagegen Störungen beobachtet worden.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 206—209 (1960) [Russisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Prag. — [2] Vulterin, J., u. J. Zýka: Chem. Listy **48**, 1745, 1754, 1762, 1768 (1954); **49**, 767 (1955); vgl. diese Z. **148**, 142, 143, (1955/56); **150**, 368 (1956). Damjana Vukanović

**Zur flammenphotometrischen Bestimmung kleiner Strontiummengen neben viel Calcium und Barium** eignet sich nach Versuchen von E. Pungor und I. Konkoly-Thege[1] sowohl das Linien- als auch das Bandenspektrum. Obwohl aber der Zusammenhang zwischen Konzentration und Emission des Linienspektrums vom Typ einer Sättigungskurve ist, ist dieses für analytische Messungen vorzuziehen. Die Lösung wird unmittelbar in der Flamme zerstäubt. Calcium und Barium üben auf das Strontium eine additive Störung aus, aber es besteht keine Ionisationsstörung zwischen den Erdalkalimetallen in der Wasserstoff-Sauerstoffflamme. Zur Bestimmung von Strontium eignet sich das Verfahren von E. Pungor und A. Hegedüs[2]. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen fanden Verff., daß die Emission an Molekülbanden mit der Konzentration nicht proportional ist. Zur Klärung dieser Beobachtung wurden die Ergebnisse der Untersuchung verwendet und festgestellt, daß, falls in die Flamme in der Zeiteinheit viel Energie verbrauchende Substanz gelangt, die Emission nicht mehr eine lineare Funktion der Konzentration ist. Dem kann man so abhelfen, daß man die Zerstäubungsgeschwindigkeit vermindert.

[1] Magyar. Kémiai Folyóirat. **65**, 466—468 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Magyar Kémikusók Lapja **9**, 178 (1954); Magyar Kémiai Folyóirat. **61**, 308 (1955); vgl. diese Z. **151**, 375 (1956). J. Plank

**Die Verwendung von Azofarbstoffen als Reagentien für Aluminium und Beryllium** untersuchten N. Appala Raju und K. Neelakantam[1]. Verff. versetzten die alkoholisch-wäßrige Lösung von 19 Azofarbstoffen sowohl mit 5 ml Aluminiumsalzlösung (1 mg $Al_2O_3$/ml) als auch mit 5 ml Berylliumsalzlösung (1 mg BeO/ml) und teilten die Mischung jeweils in 2 Teile. Den einen Teil versetzten sie mit Natriumacetatlösung, kochten und filtrierten. Den anderen Teil fällten sie mit einem geringen Ammoniaküberschuß und filtrierten die Fällung in der Kälte ab. Jeweils in

beiden Fällen wurde der Niederschlag von der Farbstofflösung durch Auswaschen mit einer Wasser-Alkoholmischung befreit. — *p-Hydroxyazobenzol* und *p-Aminoazobenzol* gaben mit beiden Elementen keinen Farblack. *Benzol-azo-β-naphthol* gab mit Aluminium einen orangen und mit Beryllium einen gelben Farblack. Die Farben der mit den übrigen Azofarbstoffen sowohl mit Natriumacetat als auch mit Ammoniak erzielten Farblacke waren mehr oder weniger gleich. Verff. teilen die Azofarbstoffe in 3 Gruppen und kommen zu dem Schluß, daß die Azogruppe allein keine Chelatbindung verursachen und Farblacke bilden kann und eine reaktionsfähige Gruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe zur Farblackbildung nicht wichtig zu sein scheint.

[1] Current Sci. **29**, 52—53 (1960). Univ. College, Tirupati (Indien).

R. Ellmer

**Zur photometrischen Bestimmung der Gesamtkonzentration von Seltenen Erden** benutzen A. F. Kuteinikov und G. A. Lanskoi[1] *Arsenazo* als Reagens. Die violett gefärbten Komplexe MeR (R = Farbstoffrest) zeigen Absorptionsmaxima bei 540—560 nm. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt bei 580 nm für die Verbindungen von Arsenazo mit Cer $2{,}4 \cdot 10^4$, Lanthan $2{,}35 \cdot 10^4$, Neodym $2{,}5 \cdot 10^4$, Praseodym $2{,}45 \cdot 10^4$ und Yttrium $2{,}25 \cdot 10^4$. Bei 600 nm werden diese Werte um $1 \cdot 10^4$ geringer. Bei der Reaktion tritt das Metallion an die Stelle von einem Wasserstoffion im Molekül des Reagenses. Die Gleichgewichtskonstanten betragen für Lanthan 1,2, Cer 1,6, Praseodym 1,6, Neodym 1,5 und Yttrium 1,8. Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Arsenazo, die Haltbarkeit der Verbindungen und die Eichkurven unterscheiden sich für die einzelnen Elemente der Seltenen Erden nur wenig voneinander. Dies ermöglicht die Bestimmung ihrer Gesamtkonzentration nach einem Element. — *Analysenvorschriften.* Zur Abscheidung von einer Reihe störender Elemente wird die Probe mit Kaliumdifluorid geschmolzen und die Schmelze mit Flußsäure gewaschen. Die Fluoride werden anschließend durch Eindampfen zur Trockne mit Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt. Die Sulfate oder die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde der Seltenen Erden werden in etwas Salzsäure gelöst (falls erforderlich unter Zugabe von Wasserstoffperoxyd). Nach dem Verdünnen wird ein aliquoter Teil im 25 ml-Meßkolben mit Urotropinlösung neutralisiert, mit 2 ml 0,01%iger Arsenazolösung versetzt, aufgefüllt ($p_H$ 6,0—7,0) und gemessen. Als flüssige Lichtfilter werden verwendet: 8(10)%ige Kaliumdichromatlösung und 2(1)%ige Kupfersulfatlösung in einer 2(5) cm-Küvette. Zum Aufstellen der Eichkurve werden aliquote Teile einer neutralen Cernitratlösung (0,010—0,250 mg Cer) mit je 5—10 Tr. 20%iger Urotropinlösung und 2 ml 0,1%iger Arsenazolösung versetzt, zur Marke aufgefüllt und gegen Wasser gemessen. 20—30fache Mengen an Thorium, das ähnliche Farbreaktion gibt, können in der gleichen Weise bei $p_H$ 1,6—1,8 bestimmt werden. Die Seltenen Erden bestimmt man dann bei $p_H$ 6,0—7,0 aus der Differenz. Der Einfluß von Aluminium und Eisen auf die Bestimmung wird vermieden durch Zugabe von Natriumsulfosalicylat (2—3 mg 25%iger Lösung auf 25 ml) und Ascorbinsäure (0,1—0,2 g auf 100 ml der zu untersuchenden Lösung). Die Bestimmung nimmt 8—10 Std in Anspruch.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 686—690 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunionsinst. f. minerale Rohstoffe, Moskau.

Damjana Vukanović

**Eine neue spektrophotometrische Bestimmungsmethode der Seltenen Erden, darunter Yttrium und Cer mit Brompyrogallolrot** haben J. Herrington und K. C. Steed[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* Die schwachsaure Probelösung (15—35 μg Y oder 20—50 μg Seltene Erden) wird im 25 ml-Meßkolben mit Wasser auf etwa 15—16 ml verdünnt, mit 2,0 ml 0,05%iger Brompyrogallolrot-Reagens-

lösung in 50%igem Äthanol und tropfenweise mit 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, bis 1 Tr. eine bleibende Blaufärbung erzeugt. Jetzt wird tropfenweise 0,2 n Salzsäure zugefügt, bis das Blau in ein klares Rot umschlägt. Zur Stabilisierung des $p_H$-Wertes, der jetzt bei 6,4—6,5 liegen soll, werden 0,50 ml 55%ige Natriumacetatlösung zugegeben und der Kolben 10 min bei 80—90° C im Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen zur Marke wird gegen einen Blindansatz in 10 mm Schichtdicke bei 665 nm gemessen. Die Einmeßkurve wird mit steigenden Mengen Yttrium-Testlösung oder anderen Seltenen Erden unter den gleichen Bedingungen aufgenommen und erfüllt für den angegebenen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz. Ist Cer anwesend, muß dieses vor der Reagenszugabe mit 0,2 ml 1%iger Ascorbinsäure reduziert und dann die Messung bei 675 nm ausgeführt werden. Die Bestimmung läßt sich nur mit reinen Lösungen der Seltenen Erden durchführen. Die Abtrennung wird durch Ionenaustauscher vorgenommen. $Fe^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $VO_4^{2-}$ in der Größenordnung von 100—200 $\mu$g stören bereits. 200 $\mu$g Be und 500 $\mu$g Mg zeigen noch keinen Einfluß, 1000 bzw. 3000 $\mu$g ergeben dagegen schon störende Fällungen. $Fe^{3+}$ und Peroxyde zerstören die Färbung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 180—184 (1960). Atom Weapons Res. Establ. Aldermaston, Berks. (England). H. Pohl

**Über die papierchromatographische Bestimmung von kleinen Mengen Yttrium und Zirkonium mit organischen Reagentien** stellten G. Kallistratos, A. Pfau und B. Ossowski[1] Untersuchungen an. Das Papier (Schl. & Sch. 2043a) wird zunächst mit dem Lösungsmittel getränkt und an der Luft getrocknet. Dann werden 0,05 ml Yttrium- oder Zirkoniumchloridlösung (mit 20—30 $\mu$g des Elements) aufgetragen. Nach dem Trocknen im heißen Luftstrom wird das Chromatogramm entwickelt, anschließend in die 0,1—0,5%ige wäßrige oder alkoholische Lösung des Reagenses getaucht und wieder im heißen Luftstrom getrocknet. Von den 22 untersuchten organischen Reagentien eignen sich vor allem *Pyridin(2-azo-4)-resorcin*, *Brenzcatechinviolett* und *Chromazurol S* zur Bestimmung kleiner Mengen Y und Zr (1 $\mu$g). Für die Trennung der beiden Metalle werden als geeignete Lösungsmittelgemische empfohlen: Methanol-n Butanol-Collidin-6 n Essigsäure (2:1:1:1 oder 1:1:2:1); Methanol-Isopropanol-Wasser-Ameisensäure-Ammoniumformiat (25:15:7,5:1:1); Formamid-Äthanol-Methanol-KSCN (10:10:10:0,2) und n-Propanol:Wasser-Salzsäure-$NH_4Cl$ (7:7:1:0,2 oder 30:10:2:1). — Die Untersuchungen wurden durchgeführt wegen der biologischen Bedeutung, die Y und Zr als Zerfallsprodukte des radioaktiven Strontiums haben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 195—199 (1960). Max Planck-Inst. f. Tierzucht und Tierernährung, Mariensee/Trenthorst. G. Denk

**Über die direkte gewichtsanalytische Bestimmung von Uranylnitrat in Tributylphosphat** berichtet V. Šraier[1]. Ein gemessenes Volumen der Uranylnitratlösung in Tributylphosphat (mit 0,4—0,8 g Uranylnitrat) wird mit Äthylalkohol bis etwa 50 ml versetzt. Bei niedrigem Gehalt wird eine bekannte Menge Uranylnitrat hinzugefügt. Unter Rühren wird Ammoniak (1:3 mit Wasser verdünnt) dazugegeben (bis zur bleibenden Trübung + 5 ml). Der Niederschlag wird durch ein mit Äthylalkohol getränktes Filter abfiltriert, gründlich mit Äthylalkohol gewaschen, getrocknet und bei 900° C zu $U_3O_8$ geglüht. Der auf Grund von 9 Bestimmungen ermittelte relative Fehler liegt innerhalb 1%. Bei der Bestimmung von Uranylnitrat in der wäßrigen Phase in Gegenwart von Aluminium wird das von W. B. Wright[2] beschriebene Verfahren angewandt. Man extrahiert dazu eine 0,3—0,5 g Uranylnitrat enthaltende Menge der Probe 3mal mit 62%iger Lösung von Tributylphosphat in Tetrachlorkohlenstoff oder Hexan und wäscht die erhaltene organische Phase mit

schwach angesäuerter 40%iger Ammoniumnitratlösung. Die Waschlösung wird mit 10%iger Lösung von Tributylphosphat in Hexan extrahiert. In den vereinigten organischen Phasen kann man das Uran wie angegeben bestimmen. Liegt das Uranylnitrat neben Aluminium von vornherein in der organischen Phase vor, so wäscht man mit der Ammoniumnitratlösung und verfährt weiter wie beschrieben.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 304—306 (1960) [Russisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch. Akad. Wiss., Prag. — [2] USAEC Y-884 (1952).
Damjana Vukanović

**Die Trennung des Urans von einigen Metallen durch Ionenaustausch** wird von S. M. Khopkar und A. K. De[1] beschrieben. Hierbei wird Uran(VI) als Kation von einem Kationenaustauscher festgehalten, während andere Ionen, wie Zirkonium, Cer, Quecksilber, Kupfer und Nickel durch passende Reagentien in anionische Komplexe verwandelt werden und den Austauscher passieren. So werden *Zirkonium* durch Oxalsäure, *Quecksilber* durch Jodid und *Cer*, *Kupfer* und *Nickel* durch ÄDTA maskiert. Die so vorbereitete Lösung wird auf die Säule mit Amberlite IR 120 (1,4 × 19,5 cm) gebracht. Nach dem Durchlaufen der anionischen Komplexe und Auswaschen der Säule mit Wasser wird Uran durch 250 ml 4 n Salzsäure eluiert. Zur *Trennung des Urans von Thorium* werden die als Nitrate auf die Säule gebrachten Kationen nacheinander eluiert, und zwar Uran zuerst durch 300 ml 1 n Salzsäure und dann Thorium durch 300 ml 3 m Schwefelsäure. Die erhaltenen Werte im Milligramm-Bereich sind gut.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 153—158 (1960). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien).
R. Klement

**Die Wertigkeit von in Lösung vorliegenden Neptuniumionen** läßt sich nach R. W. Stromatt[1] relativ einfach durch Coulometrie bei kontrolliertem Potential bestimmen, wenn in erster Stufe nach Entfernen von Sauerstoff (mit Helium) $Np^{VI}$ zu $Np^{V}$ reduziert wird, wenn danach in zweiter Stufe sämtliches $Np^{V}$ elektrolytisch zu $Np^{VI}$ oxydiert wird, wenn dann in dritter Stufe $Np^{IV}$ mit Cer(IV) zu $Np^{VI}$ oxydiert und $Np^{VI}$ und der Cer-Überschuß elektrolytisch reduziert werden, so daß neben Cer(III) 5wertiges Neptunium vorliegt, und wenn dann schließlich in letzter Stufe $Np^{V}$ zu $Np^{VI}$ oxydiert wird. Die jeweils verbrauchte Strommenge liefert beim ersten Schritt den $Np^{VI}$-Gehalt, die Differenz beim ersten und zweiten Schritt den $Np^{V}$-Gehalt und die Differenz bei der zweiten und letzten Stufe den Gehalt an $Np^{IV}$. Beim zweiten Schritt wirkt sich eine Oxydation zu $Np^{V}$ als Nebenreaktion nur dann merklich aus, wenn die $Np^{IV}$-Konzentration groß ist. Man kann diese Oxydation durch Zugabe von Schwefelsäure (1,0 m) weitgehend verhindern, so daß auch ein Fehler durch Disproportionierung von $Np^{V}$, deren Geschwindigkeit vom $p_H$-Wert, von der Np-Konzentration und von der Konzentration von Komplexliganden abhängt[2], weitgehend eliminiert wird. $Np^{III}$ ist in den meisten Lösungen nicht beständig. Das notwendige Potential läßt sich über die Redoxpotentialbestimmung für $Np^{V}/Np^{VI}$ in der zu untersuchenden Lösung einfach ermitteln.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 134—135 (1960). General Electric Co., Richland, Wash., (USA). — [2] Sullivan, J. C., D. Cohen u. J. C. Hindman: J. Amer. chem. Soc. **79**, 4029 (1957).
K. Cruse

**Zur colorimetrischen Bestimmung von Silicium neben Phosphor,** selbst größeren Mengen, extrahieren J. Paul und W. F. R. Pover[1] das Phosphormolybdat mit einem organischen Lösungsmittel und reduzieren das Silicomolybdat mit Natriumsulfit zu Molybdänblau. Von den untersuchten organischen Lösungsmitteln eignen sich außer Äthylacetat auch n-Propylacetat, Isopropylacetat, n-Butylacetat und

Isobutylacetat. — *Ausführung.* Man versetzt 2 ml der Probelösung unter Schütteln mit 2 ml 1 *n* Salzsäure und 4 ml einer 5%igen Lösung von Ammoniummolybdattetrahydrat und schüttelt 3 min weiter. Die Lösung, deren $p_H$-Wert 1 betragen soll, extrahiert man dann 30 sec mit 20 ml Äthylacetat, trennt und versetzt den wäßrigen Anteil mit 4 ml einer 30%igen Lösung von $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$. Nach 25 min mißt man die Lichtabsorption bei 690 nm gegen eine Vergleichslösung aus 2 ml Wasser und den Reagentien.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 185—189 (1960). Univ. Birmingham (England). G. Denk

**Eine komplexometrische Methode der Bleibestimmung nach vorangegangener Abtrennung als Sulfat** beschreibt O. B. Budevskij[1]. — *Ausführung.* Die Einwaage von 0,2—0,25 g Bleierz oder Konzentrat wird mit 10—15 ml konz. Salzsäure einige Minuten gekocht, mit 5 ml Salpetersäure versetzt und weiter erwärmt. Man fügt dann 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) zu und verdampft bis zum Erscheinen von $SO_3$-Nebeln. Nach dem Abkühlen wird mit 5 ml Wasser versetzt und das Eindampfen wiederholt. Anschließend verdünnt man auf 100—150 ml, kocht zur Lösung der löslichen Sulfate auf und kühlt 2 Std im fließenden Wasser. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit 1%iger Schwefelsäure und löst ihn unter Erwärmen in 5 ml eines Gemisches, das 100 g Weinsäure und 200 g Kalilauge im Liter enthält. Das Filter mit dem Niederschlag wird in der Lösung nach Zusatz von 10 ml Wasser 5—10 min (in Gegenwart von höchstens 30 mg Barium 45 min) gekocht. Man verdünnt auf 75 ml, gibt Indicator (Gemisch von 1 g Methylthymolblau und 200 g $KNO_3$) zu und versetzt tropfenweise mit Salzsäure bis zum Farbenwechsel von Violett nach Blau, wobei unter Umständen Bleihydroxyd ausfällt. Nach Zusatz von 1 g Urotropin ($p_H$ 5) wird mit 0,025 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Blau über Violett (Lösung des gefällten Bleihydroxyds) nach Gelb titriert. — Calcium verursacht keine Störungen. Die Methode wurde mit befriedigender Genauigkeit bei Erzen und Konzentraten mit Bleigehalten zwischen 4 und 71% angewendet.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 50—51 (1960) [Russisch]. Wiss. Forsch.-Inst. f. Metallurg., Sophia (Bulgarien). Damjana Vukanović

**Die Bestimmung von Zirkonium durch Fällung mit Thioglykolsäure** beschreiben Suseela B. Sant und B. R. Sant[1]. Die Ionen der Erdalkalimetalle und die von $Mn^{II}$, Mg, Be, Al, $Ce^{III}$, den Lanthaniden, $Cr^{III}$ und $Fe^{III}$ stören nicht. Vanadyl- und Uranylionen geben blaue bzw. organge Färbungen, die aber nicht stören. $Sn^{II}$, $Hg^{II}$, Zn, Cd, $Ti^{IV}$ und Th geben eine weiße, $Cu^{II}$ eine violette, $Pb^{II}$ eine gelbe und $Ni^{II}$ eine schmutzig gefärbte Fällung. Die mit $Co^{II}$ und $Bi^{III}$ entstehenden braunen Färbungen beeinträchtigen ebenfalls die Ergebnisse, da sie von der Zirkoniumfällung eingeschlossen werden. Die Formel der Fällung wird mit $ZrO(OH) \cdot CH_2SH \cdot COO$ angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* Die auf 150 ml verdünnte Zirkonylnitratlösung wird mit 10—15 ml 5%iger wäßriger Thioglykolsäurelösung und mit Methylorange versetzt. Dann wird der $p_H$-Wert der Lösung mit 10%iger Ammoniumacetatlösung auf etwa 4,5 gebracht. Nachdem die weiße Fällung 15 min auf 85—90° C erhitzt worden ist und dann 1 Std gestanden hat, wird sie abfiltriert, mit 5%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen, getrocknet und zum Zirkoniumdioxyd verglüht.

[1] Talanta (London) **3**, 95—96 (1959). Mount Holyoke Coll., South Hadley, Mass. und Univ. Baton Rouge, La. (USA). R. Ellmer

**Die Fällung von Phosphor als Ammoniumphosphormolybdat** untersucht P. Cannon[1] kritisch. Aus vielen Veröffentlichungen über diese Bestimmungsmethode geht hervor, daß der Niederschlag nicht immer stöchiometrisch ist

und seine Zusammensetzung stark von den Fällungsbedingungen abhängt. Verf. untersucht den Einfluß der Konzentration der Reaktionspartner, der Temperatur und der Trocknungsbedingungen. Als *beste Bedingungen* werden folgende angegeben: Eine etwa 0,0015 m Probelösung soll an $MoO_3$ 0,08 m, an $NH_4NO_3$ 0,1 m und an Salpetersäure 1,5 m sein. Das Reagens soll wie folgt hergestellt werden: Man löst 35 g Ammoniummolybdat in einem Gemisch aus 50 ml Wasser und 50 ml Ammoniak (D 0,880) und gießt die Lösung in 350 ml einer Lösung, die 168 ml Salpetersäure (D 1,42) enthält. Man füllt auf 800 ml auf und filtriert. — Die Fällung soll in Hartglasgefäßen bei 40° C während 1 Std vorgenommen werden. Danach läßt man 24 Std absitzen und wäscht nach dem Abfiltrieren mit saurer Ammoniumnitratlösung (0,15 m $NH_4NO_3$, 0,1 m $HNO_3$) und anschließend mit 0,1 m Salpetersäure bei 0° C. Auf jeden Fall soll die Phosphatlösung zur Reagenslösung gegeben werden, da so nicht so hygroskopische Niederschläge erhalten werden wie bei der umgekehrten Arbeitsweise. Der Niederschlag wird mindestens 2 Std bei 130° C getrocknet und als $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ gewogen. — Der Verf. schließt aus seinen Untersuchungen, daß diese Methode für genaue Bestimmungen nicht sehr geeignet ist. Man sollte deshalb bei höheren Ansprüchen dieses Verfahren nur zur Abtrennung benutzen und die Endbestimmung anders durchführen.

[1] Talanta (London) **3**, 219—231 (1960). Univ. Exeter (England).

Margot Zimmermann

**Über die spektralanalytische Bestimmung von Arsen** berichten I. Benkö und M. Kulcsár[1]. Zum Aufsaugen der arsenhaltigen Lösung eignet sich von den vielen untersuchten Stoffen und Gemischen am besten ein Gemisch von Bleiglätte und Kohlenpulver 1:1, aus welchem das Arsen, wahrscheinlich infolge Bildung von Bleiarseniden nur langsam verdampft. Dementsprechend wird eine erhöhte Empfindlichkeit erzielt. In welcher Form Arsen anwesend ist, ist ohne Belang auf die Intensität der Schwärzung. Als Bezugselement eignet sich Tellur, von welchem 1% zur Matrix gemischt wird. Von dem Gemisch werden je 20 mg in die 7 mm tiefe, 4 mm weite Bohrung der Kohleelektroden gegeben. Die Anregung erfolgt am besten im Gleichstrombogen mit einer Stromstärke von 10 A. Das Verfahren soll zur *Bestimmung von Arsen in hochreinem Germaniumdioxyd* dienen. Unter Zuhilfenahme eines von den Verff. ausgearbeiteten, aber noch nicht mitgeteilten Anreicherungsverfahrens kann der Arsengehalt von Germaniumdioxyd in Konzentrationen bis 0,1 ppm bestimmt und bis 0,03 ppm nachgewiesen werden.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 460—463 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. für chem. Schwerind., Veszprém (Ungarn). J. Plank

**Die Trennung und gravimetrische Bestimmung von Niob, Tantal und Titan** läßt sich nach F. J. Langmyhr und T. Hongslo[1] mit *N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin* (I) durchführen. Zunächst werden die beiden Erdsäuren in 1 n schwefelsaurer Lösung gefällt, während Titan durch ÄDTA und Wasserstoffperoxyd komplex in Lösung gehalten wird. Zur vollständigen Abtrennung des Titans muß die Fällung wiederholt werden. Nach Zerstörung des Komplexbildners wird Titan mit I gefällt. Das Gemisch aus $Nb_2O_5$ und $Ta_2O_5$ wird durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wieder in Lösung gebracht. Niob wird dann bei $p_H$ 4,5—5, Tantal bei $p_H$ 1 gefällt. Das Verfahren wurde in erster Linie zur Analyse von Mineralien ausgearbeitet, wobei sich der Aufschluß mit Flußsäure bewährte. Eine Abtrennung der drei Metalle von anderen kann durch Fällung mit I bei Gegenwart von ÄDTA erfolgen. — *Ausführung.* 0,2—0,3 g des Oxydgemisches schmelzt man mit 2—3 g $K_2S_2O_7$, löst unter Erwärmen in 30—40 ml 30%iger Weinsäurelösung + 2 ml konz. Schwefelsäure und verdünnt mit 2%iger Weinsäurelösung auf etwa 300 ml. Man gibt so viel Schwefelsäure (1:1) hinzu, daß die Lösung daran 1 n wird, versetzt die

auf 60° C erhitzte Lösung mit 1 g ÄDTA und 1 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung, läßt unter Rühren 30 ml einer 10%igen Lösung von I in Äthanol zutropfen und erwärmt 45 min auf 60° C. Dann gibt man Filterschnitzel hinzu, kühlt auf 5° C ab, filtriert, wäscht mit einer Lösung, die 1 g I, 1 g ÄDTA und 1 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd im Liter enthält, sulfatfrei und glüht den Rückstand bei 600° C. Durch nochmaliges Schmelzen mit $K_2S_2O_7$ bringt man die Oxyde wieder in Lösung, fällt nach Zusatz von 0,5 g ÄDTA und 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd Nb und Ta wieder mit I und verfährt weiter wie oben. Zur *Trennung von Niob und Tantal* schmelzt man den Rückstand nochmals mit $K_2S_2O_7$, löst mit 30—40 ml 30%iger Weinsäurelösung + 2 ml konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 2%iger Weinsäurelösung auf 300 ml, versetzt mit 20 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung, stellt mit verd. Ammoniak $p_H$ 4,5—5 ein ($p_H$-Papier) und fällt bei 90° C unter Rühren mit 30 ml einer 10%igen alkoholischen Lösung von I. Man läßt unter gelegentlichem Umrühren 30—45 min bei 90° C stehen, gibt Filterschnitzel hinzu, läßt abkühlen, filtriert, wäscht mit einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von I sulfatfrei, verascht und glüht bei 900° C. Zum Filtrat gibt man 0,5 g ÄDTA und 0,5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd, stellt bei 60° C mit Schwefelsäure (1:1) $p_H$ 1 ein, fällt *Tantal* mit 20 ml 10%iger I-Lösung unter Rühren, läßt 1 Std bei 60° C stehen und arbeitet weiter, wie bei Nb beschrieben. Das Filtrat der Tantalfällung und alle Filtrate und Waschwässer der Oxydgemische vereinigt man, dampft ein, zerstört die organische Substanz mit rauchender Salpetersäure und raucht mit konz. Schwefelsäure ab bis $SO_3$-Nebel entweichen. Die Lösung verdünnt man so stark, daß sie etwa 5%ig an Schwefelsäure ist, erwärmt sie im siedenden Wasserbad und fällt *Titan* unter Rühren mit I-Lösung. Man läßt 45—60 min auf dem Wasserbad stehen, kühlt auf 5° C ab, filtriert und verfährt ebenfalls weiter wie bei Niob.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 301—305 (1960). Univ. Oslo (Norwegen).

G. Denk

**Zur Analyse der Legierungen von Titan, Niob und Tantal** trennt C. U. Wetlesen[1] die Metalle *durch Ionenaustausch* mit einer Mischung aus Salzsäure und Flußsäure und bestimmt sie anschließend spektrophotometrisch. Die Säule wird aus einem 90 cm langen Rohr aus Polyäthylen mit einem inneren Durchmesser von 11 mm hergestellt. Sie wird durch einen Polyäthylenstopfen verschlossen, durch den ein 2 mm weites Rohr aus dem gleichen Material geführt ist. Amberlite IRA-400 (120—200 mesh) wird in einer 10 cm hohen Schicht in das weite Rohr eingefüllt. — *Arbeitsweise.* In einer Platinschale werden 100 mg der Legierung mit je 2 ml Schwefelsäure und 40%iger Flußsäure übergossen, durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure gelöst und bis zum Rauchen erhitzt. Man fügt 15 ml Säuremischung I (siehe unten) hinzu und bringt die Lösung auf die Säule. Titan wird dann mit 100 ml I eluiert. Durch 100 ml Säuremischung II (siehe unten) wird danach Niob eluiert, und schließlich wird das Tantal durch Mischung III (siehe unten) abgelöst. Von diesem Eluat können die ersten 100 ml verworfen werden, da sie frei von Tantal sind. Mit den folgenden 300 ml wird das Tantal quantitativ eluiert (Durchlaufgeschwindigkeit jeweils 2 ml/min). Zur spektrophotometrischen Bestimmung des Titans und Niobs werden die Eluate in Platinschalen unter Zusatz von 5 ml konz. Schwefelsäure bis zum Rauchen erhitzt. Durch 2—3 Tr. Wasserstoffperoxyd und erneutes Erhitzen bis zum Rauchen werden organische Verunreinigungen aus dem Austauscher zerstört. Die Lösungen werden in 50 ml-Meßkolben gebracht, mit 0,5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und mit konz. Schwefelsäure aufgefüllt. Man mißt die Absorption bei 430 nm für Titan bzw. bei 365 nm für Niob. Zur Tantalbestimmung wird das Eluat mit Schwefelsäure zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 0,5 g Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Nach Abkühlung werden 1 g Ammoniumoxalat und 10 ml Wasser zugefügt. Nach der

unter Erwärmen erfolgten Auflösung wird die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben gebracht und mit Wasser aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden in einem anderen 25 ml-Meßkolben mit 0,8 g Ammoniumoxalat und 12 ml Reagenslösung (siehe unten) versetzt, mit Wasser aufgefüllt und bei 400 nm gemessen. Die erhaltenen Werte sind sehr gut. — *Säuremischung I.* 200 ml 40%ige Flußsäure (D 1,13) und 400 ml Salzsäure (D 1,19) werden mit Wasser auf 1 l verdünnt. — *Säuremischung II.* 50 ml Flußsäure und 250 ml Salzsäure werden auf 1 l verdünnt. — *Säuremischung III.* 750 ml Flußsäure werden mit 250 ml Salzsäure vermischt. — *Reagenslösung zur Tantalbestimmung.* Man löst 50 g Pyrogallol in 150 ml Wasser, fügt 15 ml Schwefelsäure [1 + 9] hinzu und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 189—191 (1960). Zentralinst. Industrieforsch., Oslo (Norwegen). R. Klement

**Zur schnellen Bestimmung von Sulfat** benutzen J. A. Mikes und J. Szantó[1] ein *Ionenaustauschverfahren* unter Verwendung einer Apparatur, die aus zwei übereinander angeordneten Säulen besteht[2]. Das Sulfat wird an einem Anionenaustauscher in Cl-Form in Chloridion verwandelt, das nach Volhard oder Mohr titriert wird. Störende Kationen werden durch einen Kationenaustauscher in Na-Form in Natriumionen umgetauscht. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Lösung mit 5—10 mg $SO_4^{2-}$, die kein Phosphat, Chromat, Molybdat, Wolframat oder dergleichen enthalten darf, wird auf die obere Säule gegeben (Durchmesser 7 mm, 1,5 ml Polystyrolsulfonsäure-Harz mit 0,1—0,2 mm Korngröße). Sie läuft mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min hindurch und tritt dann durch einen Dreiweghahn, mit dem die Durchlaufgeschwindigkeit geregelt wird, in die untere Säule gleicher Dimension mit Polystyrolbenzylammonium-Harz in Cl-Form ein. Nach dem Durchlaufen durch beide Säulen wird die ganze Vorrichtung mit 10 und 5 ml entionisiertem Wasser nachgespült, und die gesamte Flüssigkeit wird mit 0,05 n Silbernitratlösung titriert. Enthält die ursprüngliche Lösung Chlorid, so läßt man eine Probe nur durch die obere Säule laufen und eine zweite durch beide. Die Differenz der beiden Titrationen liefert den Sulfatwert. Eine Bestimmung dauert 20 min. Der Fehler beträgt im Mittel etwa ± 1%.

[1] Talanta (London) **3**, 105—108 (1959). Forschungsinst. Kunststoffind., Budapest (Ungarn). — [2] Siehe auch Schütz, E.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 213 (1953); vgl. diese Z. **142**, 130 (1954), dort befindet sich auch eine Abbildung der Apparatur. R. Klement

**Eine infrarot-spektrophotometrische Bestimmung von Sulfatspuren in analysenreinen Chemikalien** haben I. Citron und A. L. Underwood[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* 50 g Probematerial werden in 100 ml 2—5%iger Salzsäure gelöst. Wenn unlösliche Chloride ausfallen, löst man besser in Perchlorsäure. Eine Aluminiumoxydsäule[2] von 10 cm Länge und 1 cm ⌀ wird mit 2—5%iger Salzsäure gewaschen, dann wird die Probelösung auf die Säule gebracht. Der Durchfluß wird nun auf 10—15 ml/min einreguliert. Anschließend wird mit 50 ml 2—5%iger Salzsäure und 30 ml Wasser nachgewaschen. Dann wird mit 5 ml 1 m Ammoniak und 40 ml 0,1 m Ammoniak eluiert und das Eluat auf 50 ml aufgefüllt. Man pipettiert 1 ml davon in ein Ausfrierglas, das 300 mg Kaliumbromid enthält, löst das Salz unter Schütteln und läßt unter Schütteln in einer Trockeneis-Acetonmischung in einer Spezial-Vakuum-Trocknungsapparatur über Nacht ausfrieren. Das ausgefrorene, leichte, voluminöse Pulver wird mittels Spatel herausgekratzt, in eine Matrize gefüllt und 8—10 min mit einer Kraft von etwa 10 t gepreßt. Der Preßling soll klar und unbeschädigt sein, geringe Trübungen beeinträchtigen das Ergebnis nicht. Die Aufnahme des Spektrums zwischen 7 und 11 $\mu$ erfolgt in einem Infrarot-Spektrophotometer. Im Vergleichstrahlengang befindet sich eine reine

Kaliumbromidtablette. Nach dem Anlegen der Basislinie, Messung der Intensitäten und Umrechnung in Absorptionswerten unter Berücksichtigung der Gewichtsdifferenzen der einzelnen Tabletten werden diese Werte mit einer Einmeßkurve verglichen, die man mit bekannten Sulfatmengen unter den gleichen Bedingungen aufstellt. Die Kurve reicht von 0—120 $\mu$g Sulfat/300 mg Tablette und erfüllt das Lambert-Beersche Gesetz. Die Standardabweichung der Methode wird mit $\pm$ 1,9% angegeben. Phosphat ist die einzige störende Verbindung und kann bis zu einem Verhältnis von 4:1 in bezug auf Sulfat anwesend sein. Acht verschiedene Chemikalien mit Sulfatgehalten zwischen 0,001 und 0,015% zeigten zum Teil sehr gute Übereinstimmung. Zugesetzte Sulfatmengen werden in sehr guter Übereinstimmung mit der photometrischen Bariumchloranilat-Methode[3] wiedergefunden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 338—344 (1960). Emory Univ. Atlanta Ga. (USA). — [2] Nydahl, F.: Analyt. Chemistry **26**, 580 (1954); vgl. diese Z. **150**, 295 (1956). — [3] Bertolacini, R. J., u. J. E. Barney II: Analyt. Chemistry **29**, 281 (1957); vgl. diese **Z. 158**, 292 (1957). H. Pohl

**Selen.** *Die jodometrische Mikrobestimmung von Selen über Selenocyanid*[1] verbesserten E. Schulek und L. Barcza[2]. Sie untersuchten das früher[1] angegebene Verfahren bezüglich der störenden Wirkung von Anionen. Chlorid, Sulfat und Perchlorat stören nicht. Sind sehr große Mengen Sulfat anwesend, so muß die Lösung stärker sauer gemacht werden. Die schon bei relativ geringer Bromidkonzentration auftretende Störung kann durch Zugabe von Wolframat als Komplexbildner oder durch Abdestillieren des dann zur Titration gelangenden Bromcyans umgangen werden. — *Arbeitsvorschrift. Wolframatmethode.* Die 0,4—4,0 mg Selen als Selenocyanid enthaltende Lösung wird auf 40—45 ml verdünnt und in einem mit einem Schliffstopfen verschließbaren Erlenmeyer bei Anwesenheit von Methylrot (0,1%ige äthanolische Lösung) neutralisiert. Ist Bromid anwesend, so werden 0,2 g Natriumwolframat vor der Neutralisation zugegeben. Zur neutralisierten Lösung wird frisch angesetztes gesätt. Bromwasser gegeben, bis sie eine braungelbe Farbe annimmt. Zunächst bleibt die Lösung 2—3 min stehen, wird darauf mit 2—4 ml 5%iger Phenollösung versetzt, bleibt nochmals 4—5 min stehen, worauf sie mit 2 ml 10%iger Perchlorsäure versetzt wird. Nach Zugabe von 0,1—0,2 g Kaliumjodid und 20 min Stehen wird das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Sind große Mengen Sulfat anwesend, so werden 5 ml 10%iger Perchlorsäure zugegeben. — *Destillationsmethode.* Die 0,4 bis 4,0 mg Selen als Selenocyanid enthaltende Lösung wird bei Anwesenheit von Methylrot in einem 100 ml-Destillationskolben neutralisiert und dann mit einem Überschuß an frisch angesetztem gesätt. Bromwasser und mit einigen Glasperlen versetzt. Man verbindet mit einem Destillationsaufsatz (der verbindende Schliff wird mit 80%iger Phosphorsäure geschmiert) und destilliert 4—5 min in einen enghalsigen 100 ml-Meßkolben mit Schliff, der 30 ml Wasser enthält. Der Vorstoß des Kühlers muß bis auf den Boden des Gefäßes reichen. Nach Anheben des Vorstoßes bis über die Oberfläche der Vorlage wird nochmals 1—2 min destilliert, um den Kühler auszuspülen. Das Brom und Bromcyan enthaltende Destillat wird mit 2—4 ml 5%iger Phenollösung versetzt, bleibt 5 min stehen und wird mit 2 ml 10%iger Perchlorsäure und 0,1 g Kaliumjodid versetzt. Nach 20 min wird das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert. — In beiden Fällen zeigt 1 ml der 0,01 n Natriumthiosulfatlösung 0,3948 mg Selen an. — Die Thiosulfatlösung wird mit 1% Isobutanol, die 1%ige Stärkelösung mit 0,1% Salicylsäure konserviert.

Nach weiteren Angaben von E. Schulek und L. Barcza[3] gelingt die vorstehende Bestimmung auch aus Selenitlösungen, wenn das Selenit bei entsprechendem $p_H$-Wert der Lösung durch Ascorbinsäure zu elementarem Selen reduziert und

dieses dann in Selenocyanid übergeführt wird. — *Arbeitsvorschrift.* Für die *abgeänderte Wolframatmethode* wird die 0,4—4,0 mg Selen als Selenit enthaltende Lösung in einem 100 ml-Schliff-Erlenmeyer bei Anwesenheit von 1 Tr. 0,1%iger äthanolischer Methylrotlösung neutralisiert, auf 10 ml verdünnt und mit 1 ml frisch bereiteter 5%iger Ascorbinsäurelösung versetzt. Das ausgefällte Selen wird durch Zugabe von 1 ml frisch angesetzter 5%iger Kaliumcyanidlösung gelöst. Wenn nach etwa 10 min alles Selen in Lösung gegangen ist, werden 0,5 g Borsäure zugesetzt. Hierauf wird die Lösung auf ein Volumen von 35 ml gebracht und zur Vertreibung des Cyanidüberschusses 10 min zum Sieden erhitzt, wobei das verdampfende Wasser zu ersetzen ist. Im Anschluß daran wird nach der von den Verff. angegebenen Wolframatmethode gearbeitet. — Bei der *Destillationsmethode* wird zunächst wie vorher bei der Wolframatmethode beschrieben verfahren, nur daß in einem 100 ml-Destillationskolben gearbeitet wird. Nach dem Wegkochen des Cyanidüberschusses wird die Lösung mit 10 ml Bromat-Bromidlösung (1% $KBrO_3$, 0,5% KBr) und 2 ml 50%iger Schwefelsäure versetzt. Dann wird nach der ursprünglichen Destillationsmethode gearbeitet, wobei in diesem Falle die Schliffe mit konz. Schwefelsäure geschmiert werden.

*Den Nachweis und die Bestimmung von kleinsten Mengen Selenit neben Selenat* gründen E. Schulek und L. Barcza[4] auf ihre Beobachtung, daß in einer nahezu neutralen und von Halogeniden freien Lösung Selenat bei Raumtemperatur von Ascorbinsäure praktisch nicht reduziert wird, daß aber unter gleichen Bedingungen selbst aus kleinsten Mensen Selenit (10 $\mu$g) eine Fällung von Selen innerhalb 5 bis 10 min erhalten wird. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung soll nicht mehr als 0,1 g Selenat enthalten. Sie wird auf $p_H$ 6 gebracht, auf 10 ml verdünnt, mit 1 ml 5%iger Ascorbinsäurelösung versetzt und bleibt 10 min stehen. Dann wird mit einer ebenso behandelten Blindprobe verglichen. Es können 0,01% Selenit neben Selenat zuverlässig nachgewiesen werden. — Für die quantitative Bestimmung ist die oben angegebene jodometrische Mikrobestimmung mit der Reduktion durch Ascorbinsäure geeignet. Dabei stören Sulfat, Perchlorat und geringe Mengen Chlorid und Bromid nicht, wenn 0,8—8,0 mg Natriumselenit neben 0—100 mg Natriumselenat anwesend sind. Der Fehler beträgt 1%.

[1] Schulek, E., u. E. Körös: diese Z. **139**, 20 (1953). — [2] Talanta (London) **3**, 23—26 (1959). Univ. Budapest (Ungarn). — [3] Talanta (London) **3**, 27—30 (1959). — [4] Talanta (London) **3**, 31—33 (1959). R. Ellmer

*Eine amperometrische Mikrobestimmung von Selen* hat R. Jensen[1] angegeben. Zunächst wird Selen nach R. Dolique und S. Herahia[2] durch Destillation

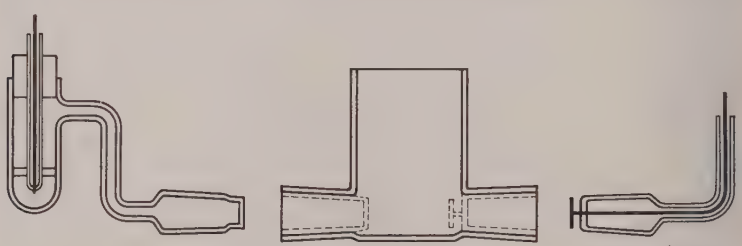



Abb. 1. Mikrotitrierzelle nach Jensen

in Gegenwart von HCl in Bromwasser von den Begleitern getrennt, dann wird der Bromgehalt im Destillat, welches so weit verdünnt wird, daß eine 2 n

Salzsäurelösung entsteht, mit Natriumthiosulfat entfernt und das Selen durch einen Thiosulfatüberschuß als Selenotetrathionat gebunden. Der Thiosulfatüberschuß wird mit Jodlösung zurücktitriert. Wesentlich bei der Ausführung der Analyse ist, daß die zur Entfernung des Broms notwendige Thiosulfatmenge genau ermittelt wird, da jeder Überschuß bereits mit Selen reagiert. Auch dieser Äquivalenzpunkt wird daher an der Platinspiralelektrode entsprechend Abb. 1 amperometrisch bei −0,2 V gegen die Kalomelelektrode mit Zugaben von 0,1 n, zuletzt von 0,01 n Thiosulfatlösung bestimmt. Der Thiosulfatüberschuß wird ebenso mit 0,01 n Jodlösung zurücktitriert. Der Fehler der Methode liegt bei etwa 10%.

[1] Chim. analytique **41**, 394–396 (1959). Fac. Med. Pharmacie, Bordeaux (Frankreich). — [2] Bull. Soc. chem. France **13**, 44 (1946). K. Cruse

**Eine neue empfindliche spektrophotometrische Methode der Molybdänbestimmung** gründen A. K. Majumdar und C. P. Savariar[1] auf die Farbreaktion mit *9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoron*. Der rosarote Komplex (Mo: Reagens = 1:1) besitzt bei $p_H$ 1,5—2,3 seine größte Farbintensität mit einem Absorptionsmaximum bei 510 nm (molarer Extinktionskoeffizient 24467). Die Färbung ist 48 Std beständig. Der relative Analysenfehler wird bei einem 1%igen absoluten photometrischen Fehler mit etwa ± 2,8% angegeben. Durch Zugabe von Ascorbinsäure lassen sich 20 µg $Fe^{3+}$ und 10 µg $VO_4^{3-}$/ml maskieren. Zr, Ti, $CrO_4^{2-}$, $WO_4^{2-}$ stören bereits bei 2 µg/ml. Dagegen stören nicht: 10 µg/ml Fluorid, Oxalat, Phosphat, 50 µg/ml $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$, $(UO_2)^{2+}$, 200 µg/ml $NH_4^+$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $ClO_4^-$ Tartrat, Citrat, 400 µg/ml $SO_4^{2-}$, 500 µg/ml Na, 1000 µg/ml Acetat. — *Arbeitsvorschrift.* Die molybdänhaltige Lösung (0,04—8 µg Mo/ml) wird im 25 ml-Meßkolben mit 1 ml 0,4%iger Gelatinelösung, 2,0 ml Reagenslösung, 3 ml abs. Alkohol und 3 ml Pufferlösung ($p_H$ 2,0, siehe unten) versetzt, zur Marke aufgefüllt und gegen einen Chemikalien-Blindansatz bei 510 nm in 10 mm Schichtdicke gemessen. Die Einmeßkurve wird mit Molybdäntestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0,2—3,0 µg Mo/ml das Lambert-Beersche Gesetz. — *Reagenslösung.* 62,5 mg Methylfluoron löst man in einer Mischung von 210 ml abs. Alkohol und 12 ml verd. Schwefelsäure (1:6) und füllt mit abs. Alkohol auf 250 ml auf. — *Pufferlösung, $p_H$ 2,0.* Man mischt 50 ml 1 n Natriumacetatlösung mit 52,5 ml n Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 250 ml.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 158—162 (1960). Jadavpur Univ. (Indien). H. Pohl

**Zur papierchromatographischen Bestimmung von Chlorionen** fällen F. Baykut und S. Özeriş[1] die Lösung mit $Ag^+$-Ionen, lösen den Niederschlag in Ammoniak und bringen diese Lösung auf das Papier. Dabei ist die Aufstiegshöhe um so geringer, je mehr Chlorid vorliegt. Gemessen wird entweder der Mittelpunkt der elliptischen Flecken oder die Fleckengröße. Bei 1—5 µg Cl betragen die Fehler ± 10%. — *Ausführung.* Das frisch gefällte Silberchlorid löst man in 10%igem Ammoniak, bringt die Lösung auf das Papier (Schl. & Sch. 2043) und läßt eintrocknen. Als Laufmittel dient eine Mischung aus 30 ml 1,16%igem Ammoniak, 20 ml Methanol und 50 ml Isopropanol. Man arbeitet bei 20° C im aufsteigenden Verfahren. Nach 5 Std läßt man 1 Std trocknen und bestrahlt dann das Papier mit UV-Licht, wobei die Flecken braun werden. Die Arbeiten werden in der Dunkelkammer bei Rotlicht ausgeführt.

[1] Istanbul Univ. Fen Fak. Med., Ser. C, **24**, 79—82 (1959). Univ. Istanbul (Türkei). G. Denk

**Ein neues Verfahren zur spektrophotometrischen Eisen(III)-bestimmung** gründen C. Vassiliades und G. Manoussakis[1] auf die Farbreaktion mit *Dianisidin* (3,3-Dimethoxybenzidin), bei der ein roter *Fe-Dianisidinkomplex* entsteht, der

etwas dem mit o-Phenanthrolin erhältlichen ähnelt. Das Gesetz von Lambert-Beer gilt für Eisenkonzentrationen $< 0{,}001$ g-% Die Empfindlichkeit der Bestimmung beträgt 1:80 Millionen, die Erfassungsgrenze liegt bei $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ g, die Genauigkeit ist $\pm$ 0,1% bei Einhaltung von $p_H$ 2,5—3. Ein Absorptionsmaximum liegt bei 450 nm (17° C). Da $Fe^{II}$ mit Dianisidin nicht reagiert, kann man auf diese Weise *$Fe^{III}$ neben $Fe^{II}$ gut bestimmen*. Gold sowie Nitrit stören, wenn sie in gleicher Konzentration wie das Eisen vorliegen. Silber, Palladium(II), Ruthenium(III) und Platin(IV) stören erst, wenn ihre Konzentration doppelt so groß wie die Eisenkonzentration wird. In höheren Konzentrationen stören auch Tartrat, Chromat, Dichromat und Jodid. Die hauptsächlichsten anderen Ionen stören nicht. Der rote Komplex enthält 1 Mol Dianisidin auf 2 Atome Eisen. — *Bestimmung von Eisen in Bauxit.* Man zersetzt 0,5 g des Minerals durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat, verdünnt mit 100—150 ml dest. Wasser, fügt zur Zerstörung der Carbonate Salzsäure zu und erhitzt die Lösung. Das Eisen geht dabei in Lösung, man filtriert vom Unlöslichen ab und verdünnt mit dest. Wasser auf 1 l. 1 ml dieser Lösung verdünnt man mit 50 ml dest. Wasser, untersucht die Acidität mit Bromphenollösung und stellt auf $p_H$ 2,5—3 ein. Dann fügt man 0,2—0,3 ml Reagenslösung (siehe unten) zu, läßt 40—50 min stehen und mißt die Absorption bei 470 nm. Die Temperatur soll immer unter 18° C betragen. Die Ergebnisse der gravimetrischen und der volumetrischen Bestimmung stimmen mit denen der spektrophotometrischen gut überein. — *Dianisidinreagens.* Man löst 4,15 g Dianisidin (KP 244,14° C und FP 131—132° C) in 1000 ml 95%igem Alkohol.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 390—393. Univ. Thessaloniki (Griechenland).

Liselott Johannsen

**Zur Bestimmung von $10^{-2}$ bis $10^{-5}$ µg Kobalt neben bis zu 50 µg Zink** hat J. Laszlovszky[1] die Methode von J. Bognár[2] mit Erfolg verwenden können. Das Verfahren beruht auf der durch Kobalt katalysierten Oxydation des Alizarins durch Perborat. Man versetzt 1 ml 0,03%ige Alizarinlösung in 96%igem Alkohol mit 2 ml bidest. Wasser, 1 ml der Probelösung und 1 ml gesätt. Natriumperboratlösung, hält auf 90° $\pm$ 0,1° C und bestimmt mit einer Stoppuhr die Zeit bis die violette Lösung gelb geworden ist. Den Kobaltgehalt entnimmt man einer auf die gleiche Weise hergestellten Eichkurve.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 72—78. Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Magyar Kémiai Folyóriat **57**, 357 (1951); **59**, 25 (1953); M. T. A. Kém. Oszt. Közl. **9**, 335 (1958).

Klaus Brodersen

**Platinmetalle.** S. G. Tandon und S. C. Bhattacharya[1] berichten über eine *spezifische gravimetrische Bestimmungsmethode von Palladium mit 2-Thiophen-transaldoxim* als Fällungsreagens. Palladium fällt aus saurer chloridhaltiger Lösung als hellgelber, praktisch unlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $Pd(C_5H_5ONS)_2Cl_2$. Anionen ($F^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, Acetat, Tartrat) stören die Bestimmung nicht. Von zahlreichen untersuchten Metallionen stören nur $Ag^I$, $Au^{III}$, $Sn^{II}$, $Ce^{IV}$, $Ru^{III}$, $Pt^{II}$ und $Os^{IV}$. Die Störungen können durch Zugabe von Ammoniumoxalat (Pt), durch Reduktion mit $H_2O_2$ (Ce), durch starkes Verdünnen (Pb, $Tl^{II}$) oder durch Überführen in höhere Oxydationsstufen ($Cu^I$, $Hg^I$, $Tl^I$) beseitigt werden. In Anwesenheit von Sb gibt man 5 ml konz. Salzsäure und 1 g Weinsäure zu und wäscht mit 2%iger, etwas Weinsäure enthaltender Salzsäure. Die bei Anwesenheit von $Fe^{III}$ vorübergehend auftretende Trübung stört nicht. — *Reagensbereitung.* Aus 50 g Thiophen, 113 g Phosphoroxychlorid und 107 g N-Methylformanilid werden 44 g 2-Thiophenaldehyd erhalten[2], von dem 50 g in 200 ml aldehydfreiem Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 62,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 125 g krist. Natriumacetat gemischt werden. Das Reaktionsgemisch wird 2 Std am Rückfluß-

kühler erhitzt. Beim Abkühlen fallen weiße Kristalle aus, die abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und 2mal aus 30%igem Alkohol umkristallisiert werden (FP 132—132,5 C). Es wird eine 2%ige Lösung in 95%igem Alkohol verwendet, die sich unbeschränkt hält. — *Bestimmung.* Die 10—50 mg Palladium als Chlorid enthaltende Lösung wird auf 100—150 ml verdünnt und durch Zugabe von 3—7 ml konz. Salzsäure auf $p_H$ 0,2—0,8 gebracht. Aus einer Bürette wird ein Überschuß an Reagenslösung unter dauerndem Rühren zugegeben (50—60 mg Reagens je 10 mg Palladium, ein Überschuß schadet nicht). Nachdem die gelbliche Fällung unter gelegentlichem Rühren 15 min auf dem Wasserbad gestanden hat, läßt man 2—3 Std bei Raumtemperatur absitzen, filtriert dann in einen Glasfiltertiegel G 4, wäscht erst mit 25 ml kalter 1%iger Salzsäure, dann mit 75 bis 100 ml kaltem Wasser, trocknet 1 Std bei 110° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Pd ist 0,2470.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 194—196 (1960). Nat. Chem. Lab., Poona, Ind. (USA). — [2] Schreiber, R. S.: Organic Synthesis **31**, 108 (1951). R. Ellmer

*Osmium(VI) und Osmium(VIII)* lassen sich mit *o-Aminophenol-p-sulfonsäure* spektralphotometrisch neben $Os^{2+}$, $Os^{3+}$, $Os^{4+}$, $Pd^{2+}$, $Ir^{4+}$, $WO_4^{2-}$, $Cr^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Zr^{4+}$, $Mg^{2+}$, $Ba^{2+}$ und $Sr^{2+}$ bestimmen, berichten A. K. Majumdar und J. G. Sen Gupta[1]. Man erhält bei Zimmertemperatur bei $p_H$ 2,5—4 eine braune Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 440 nm. Das Beersche Gesetz ist für 1—10 ppm Osmium(VI) bzw. Osmium(VIII) gültig (am besten zwischen 2 und 8 ppm), wenn bei $p_H$ 3,42 gegen eine gleichbehandelte osmiumfreie Lösung photometriert wird. Es stören: $Ru^{3+}$, $Rh^{3+}$, $UO_2^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Hg^{2+}$, $As^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$ und $Ca^{2+}$. Osmium(VI) bildet mit 2 Molekeln des Reagenses eine gefärbte Komplexverbindung, während das Osmium(VIII) zunächst 1 Molekül Reagens oxydiert und dann ebenfalls den gleichen Komplex bildet. Man verwendet die früher beschriebenen Pufferlösungen[2] und eine 1%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Reagenses.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 306—310 (1960). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Majumdar, A. K., u. J. G. Sen Gupta: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 532; **21**, 260 (1959): vgl. diese Z. **173**, 267 (1960); **174**, 446 (1960).
Klaus Brodersen

*Die Platinbestimmung mit Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid*[1] haben A. D. Westland und L. Westland[2] kritisch untersucht und geben einige Verbesserungen für die *Mikro*bestimmung des Platins mit diesem Reagens an. — *Ausführung.* Man überführt die Proben durch Lösen in Königswasser und Abrauchen mit Bromwasserstoffsäure in Hexabromoplatinsäure, versetzt mit mindestens 4 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure je 10 mg Pt, füllt auf 100 ml auf, setzt 5—6 ml einer 5%igen Reagenslösung unter Rühren zu, filtriert nach 3 Std, wäscht mit 0,1%iger Reagenslösung, 3 ml Dioxan und 4 ml Cyclohexan, trocknet 1 Std bei 80° C und wägt.

[1] Ryan, D. E.: Canad. J. Chem. **34**, 1683 (1956). — [2] Talanta (London) **3**, 364 bis 369 (1960). Univ. Ottawa (Canada). Klaus Brodersen

---

## IV. Spezielle analytische Methoden

### 1. Analyse von Lebensmitteln

**Über die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung von teilweise hydrierten Fetten** berichten P. Möller und M. Gabrielsson[1]. Der Fortgang der Härtung kann an der *Bildung der 8,12- (oder 9,13-) Linolsäure* verfolgt werden. Die Linolsäure addiert Dirhodan quantitativ und kann an Hand der RhZ bestimmt werden.

Setzt man voraus, daß alle diungesätt. Fettsäuren, bei denen die Doppelbindungen weiter voneinander entfernt sind als bei der 8,12-Linolsäure, ebenfalls Dirhodan quantitativ addieren, so läßt sich die im Original angegebene Auswertung der JZ und RhZ auf alle teilweise hydrierten Fette und Härtungsgemische anwenden, die nur gesätt., mono- und diungesätt. Fettsäuren enthalten. Für die *Härtung von Mohnöl* sind verschiedene Diagramme angegeben.

[1] Fette u. Seifen **61**, 893—897 (1959). Forsch.-Lab. Karlshamns Oljefabriker, Karlshamn (Schweden). MARGOT ZIMMERMANN

**Zur Bestimmung von Gummi arabicum in Süßwaren** benützt P. FOSTIER[1] die Tatsache, daß bei Säurebehandlung aus den Bausteinen Arabinose und Glucuronsäure Furfurol gebildet wird, das dann nach Destillieren mit Phloroglucin gefällt wird. Zur Destillation wird in bekannter Weise nach TOLLENS mit 12%iger Salzsäure gearbeitet. Man destilliert so lange, bis 1 Tr. des Destillats nicht mehr mit Anilinacetatpapier reagiert, was etwa nach 270—360 ml der Fall ist. Man fällt mit Phloroglucin und bringt das Phloroglucid zur Wägung (Gewicht a g). Zur Berechnung dient die Formel: Gummi arabicum = (Arabinose in Prozent · 100)/39,6. Die Arabinose errechnet sich bei $a < 0{,}03$ g zu $(a + 0{,}0052) \cdot 1{,}1108$, bei $0{,}03 < a < 0{,}300$ g zu $(a + 0{,}0052) \cdot [1{,}1108 - 0{,}2 \cdot (a - 0{,}03)/3]$, bei $a > 0{,}300$ g zu $(a + 0{,}0052) \cdot 1{,}0928$.

[1] Ann. Falsificat Exp. chim. **53**, 18—23 (1960). Lab. Rech. Techniques, Soc. Produits du mais, Paris (Frankreich). L. ACKER

**Beimengungen von Kupfer oder Zink in Mehl** können nach Mitteilung von W. TJ. BINNERTS[1] mit Zincon einfach nachgewiesen werden. 0,1% $CuSO_4$ werden noch an der Blaufärbung erkannt, die beim Zufügen einiger Tropfen Zinconreagens (130 mg Zincon + wenig NaOH in 100 ml) nach kurzer Zeit auftritt. Zum Zinknachweis (50 ppm und mehr) mischt man auf einem Uhrglas eine kleine Menge Probe mit etwas Puffergemisch von $p_H$ 9 und fügt 1 Tr. Zinconreagens zu. In Anwesenheit von Zink tritt Dunkelfärbung ein.

[1] Chem. Weekbl. **56**, 81 (1960). Landbouwhogeschool Wageningen (Holland). A. KURTENACKER

**Für die Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes der Kartoffelstärke** hat S. WINKLER[1] eine alkalimetrische und eine komplexometrische Methode entwickelt, denen beiden die ionenaustauschenden Eigenschaften der Kartoffelstärke zugrunde liegen. *Alkalimetrische Bestimmung.* Die zu untersuchende Normalstärke wird zunächst mit verd. Salzsäure in H-Stärke umgewandelt, in der alle Metallionen der Phosphorsäureestergruppen gegen H-Ionen ausgetauscht sind. Die Phosphorsäureester werden dann mit 0,02 n Natronlauge nacheinander zur primären und sekundären Phosphatstufe titriert. Zur quantitativen Bildung der sekundären Phosphatstufe ist ein Laugeüberschuß notwendig, der mit 0,02 n Salsäure zurücktitriert wird. Die Fehler einer Doppelbestimmung betragen 1—2%. Gegenüber der gravimetrischen Bestimmung ergeben sich bis zu 3% Fehler. — *Ausführung.* Man verrührt 20 g Stärke in einer Glasfritte (17 G 3) mit Wasser, saugt ab und versetzt unter weiterem schwachen Saugen 4—6mal mit je etwa 6 ml 0,05 n Salzsäure. Dann rührt man die Stärke mit 40 ml 0,05 n Salzsäure gut durch und wäscht wieder mit Wasser und Salzsäure nach. Das Ganze wird wiederholt, bis 200 ml 0,05 n Salzsäure verbraucht sind. Dann wäscht man unter gelegentlichem Aufrühren 2—3mal mit je 60—80 ml Wasser. (Das Filtrat enthält die gesamten Metallionen der Stärke, deren Ca- und Mg-Gehalt in bekannter Art komplexometrisch bestimmt werden kann.) Die noch feuchte Stärke auf der Fritte wird mit 20 ml 0,02 n Natronlauge und 4 Tr. Bromthymolblau gut durchgerührt und die schwachgelbe Stärkemilch mit 1—2 ml-Anteilen von 0,02 n Natronlauge versetzt, bis eine

schwach grünblaue Farbe bestehen bleibt (Monophosphatstufe). Man verdünnt mit 40 ml Wasser, gibt noch einmal die gleiche Menge der eben gefundenen Milliliter 0,02 n Natronlauge zu, versetzt mit 2 Tr. 1%iger Phenolphthaleinlösung, rührt die stark rosafarbene Flüssigkeit gut durch, saugt ab und wäscht die Stärke auf der Fritte mit insgesamt 300 – 400 ml Wasser. Das Filtrat wird nach Zusatz von weiteren 2 Tr. Phenolphthaleinlösung mit 0,02 n Salzsäure nach schwach Hellblau titriert. Man führt stets 2 Parallelbestimmungen aus. 1 ml 0,02 n Natronlauge entspricht 0,7098 mg $P_2O_5$. — *Komplexometrische Bestimmung.* 20 g der zu untersuchenden Stärke werden mit 30—40 ml verd. Ammoniaklösung (2 ml konz. Ammoniak auf 1 l Wasser) versetzt. Nach dem Absaugen behandelt man zur Überführung in die Calciumstärke mit 200 ml $Ca(OH)_2$-$CaCl_2$-Lösung ($p_H$ 8,5, Ca-Gehalt 0,5%) in der gleichen Art wie oben mit der Salzsäure, wäscht sehr gut aus, spaltet dann das Calcium mit 200 ml 0,05 n Salzsäure in der oben beschriebenen Art wieder ab und titriert es in der Lösung komplexometrisch. Die Analysenfehler betragen hier bis zu 8%, die alkalimetrische Bestimmung ist daher vorzuziehen.

[1] Stärke **12**, 35—42 (1960). Bundesforsch.-anst. f. Getreideverarb., Berlin.

A. Kurtenacker

**Zur Bestimmung von Amylose in Stärke** schlagen B. Carroll und H. C. Cheung[1] die Verwendung von *Kongorot als colorimetrisches Reagens* vor. Es hat gegenüber dem sonst verwendeten Jod den Vorteil, daß die Farbentwicklung von der Kettenlänge des Moleküls weitgehend unabhängig ist und nur die Verzweigung einen Einfluß ausübt. Mit Amylose, natürlicher Stärke, Amylopektin und Dextrin wird dieselbe Extinktionskurve mit einem Maximum bei 500 nm erhalten, während bei Jod Verschiebungen auftreten. — *Zur Analyse* werden 5 ml Kaliumhydrogenphthalatpufferlösung von $p_H$ 4,2 mit 5 ml der etwa 0,1%igen Stärkelösung versetzt. Man gibt etwa 29 ml Wasser und 10 ml 0,0004 m Kongorotlösung zu und füllt auf 50 ml auf. Die Extinktion dieser Lösung wird im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, mit 1 cm-Zellen bei 500 nm gegen eine geeignete Stärkelösung als Blindwert gemessen. Die Meßlösung soll etwa $2 \cdot 10^{-5}$ m an Kongorot und 0,01%ig an Stärke sein. 14 verschiedene Stärkeproben von *Reis, Kartoffeln* und *Hülsenfrüchten* werden nach der vorgeschlagenen und zum Vergleich nach der Jodmethode untersucht. Die Werte differieren bei solchen Proben stark, die durch Erhitzen abgebaut oder strukturell verändert worden sind.

[1] J. agric. Food Chem. **8**, 76—78 (1960). Rutgers State Univ., Newark, N. J. (USA).

Margot Zimmermann

**Über die Analysenmethoden für Stärkehydrolyseprodukte,** die auf der Tagung der International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA) in Washington 1958 vorgeschlagen worden sind, berichtet K. Heyns[1]. Die noch *vorhandene Säure* wird durch Titration mit Natronlauge ermittelt und in Prozent HCl angegeben. Weiterhin werden die *Asche* nach Zusatz von Schwefelsäure bestimmt, die *Trockensubstanz* in Baumé-Graden angegeben, *Ca* wird als Ca-oxalat erfaßt. Die *Bonbonfarbe* und die *Inversion* werden in einem den praktischen Verhältnissen angepaßten Test bestimmt, die *Chloride* argentometrisch mit $K_2CrO_4$ als Indicator titriert. Zur Bestimmung der *Farbe* dient die Extinktion bei 600 nm, vermindert um diejenige bei 450 nm, wenn nicht ein visueller Farbvergleich mit Hilfe roter und gelber Lovibond-Farbgläser vorgenommen wird. Die Farbstabilität wird ermittelt durch einstündiges Erhitzen einer Probe im siedenden Wasserbad. *Cu* wird mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat nach Ausschütteln mit $CCl_4$ photometrisch erfaßt. Die *Dextroseäquivalente* werden aus der Reduktionswirkung gegenüber alkalischer Cu-Tartratlösung errechnet. Die *vergärbare Substanz* wird durch Vergären mit Bäckerhefe unter bestimmten Bedingungen bestimmt.

*Eisen* wird über die Farbreaktion von $Fe^{III}$ mit Rhodanid entweder durch Farbvergleich mit Standardlösungen oder photometrisch bzw. spektrophotometrisch bestimmt. *Wasser* ermittelt man durch azeotrope Destillation mittels Toluol. Diese Methode ist nur für *Stärkesirupe* anwendbar; zur besseren Verteilung wird der Stärkesirup mit Filterhilfsstoff (Hyflo) im Verhältnis 1 : 3 gemischt. Für unvermischten Stärkesirup, für rohen, ungebleichten *Stärkezucker* und Hydrol ist eine Trockenschrankmethode vorgesehen, bei der die zu untersuchende Probe mit Wasser verdünnt (etwa 1 : 1) und in einer Schale mit Kieselgur vermischt wird. Man erhitzt 5 Std im Vakuumtrockenschrank auf 100° C, zerdrückt anschließend die Masse zu klumpenfreiem Pulver und erhitzt nochmals 10 Std im Vakuumtrockenschrank. In einem weiteren Verfahren zur Wasserbestimmung wird die mit Wasser verdünnte Probe an einem Zylinder aus Filterpapier absorbiert und dann im Vakuum getrocknet. Für die *Messung des $p_H$-Wertes* wird ein $p_H$-Meter mit Glaselektrode vorgeschlagen. Zur *Phosphorbestimmung* wird die Substanz in Gegenwart von Calciumacetat verascht und die Phosphorsäure in der Asche als Vanadinphosphormolybdänsäurekomplex spektrophotometrisch bei 460 nm ermittelt. *Protein* wird nach dem nach KJELDAHL bestimmten Stickstoff durch Multiplikation mit 6,25 errechnet. Die *Trockensubstanz* kann auch ermittelt werden aus dem auf 0,0001 Einheiten gemessenen Brechungsindex. Es werden Tabellen angegeben, welche die Umrechnung in Trockensubstanz oder °Be′ erlauben. Mit Hilfe der spez. Drehung und der Trockensubstanz läßt sich dann das sogenannte Dextroseäquivalent oder aber auch der Abbaugrad des betreffenden Erzeugnisses errechnen. *Sulfate* werden gravimetrisch als $BaSO_4$ erfaßt. $SO_2$ wird durch Kochen in saurer Lösung freigesetzt, mit $CO_2$ übergetrieben, in einer Vorlage mit $H_2O_2$ zu Schwefelsäure oxydiert und dann mit Natronlauge titriert.

[1] Stärke **11**, 215—233, 251—271 (1959). L. ACKER

**Zum Nachweis der Dehydracetsäure (DHS)** empfiehlt H. SPERLICH[1] die von ihm gefundene, empfindliche und weitgehend spezifische *Farbreaktion mit Titantrichloridlösung*. Zur *Isolierung aus Lebensmitteln* dienen die üblichen Extraktionsmethoden, wobei Petroläther als Extraktionsmittel vorgeschlagen wird, um einen möglichst reinen Extrakt zu erhalten. Zur Entfernung der Reste des Extraktionsmittels ist ein Erhitzen auf 100° C wegen der Flüchtigkeit der Substanz zu vermeiden. Der Rückstand wird in Äthanol gelöst (erstrebenswerte Konzentration an DHS 0,1 mg/ml). 2 ml dieser Lösung werden im Reagensglas mit 2 Tr. (≈ 0,10 ml) Reagens (siehe unten) versetzt. Blauviolettfärbung zeigt DHS an. Die Färbung verblaßt allmählich und geht in einen goldgelben Farbton über. Bei geringeren DHS-Konzentrationen verwendet man eine größere Menge Lösung und entsprechend mehr Reagens (1 Tr./ml). Bei Konzentrationen über 1 mg/ml sind 2—3 Tr. Reagens je Milliliter erforderlich. Die Färbung ist beständiger bei Verwendung von Äthylenglykol als Lösungsmittel. Das Reagens kann auch als Sprühreagens zur Sichtbarmachung der DHS auf Papierchromatogrammen verwendet werden. Die DHS erscheint als blaßvioletter Fleck. Mit n-Butanol-Äthanol-4 n Ammoniak (40:11:19) als Fließmittel beträgt der $R_f$-Wert 0,65. — *Reagens*. 1 ml handelsübliche, etwa 15%ige $TiCl_3$-Lösung wird mit 9 ml ausgekochtem dest. Wasser verdünnt. Haltbarkeit 1 Tag. Beim Verdünnen mit 1 ml konz. Salzsäure und 8 ml Wasser hält sich das Reagens länger.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 70—73 (1960). Chem. Landesunters.anst., Stuttgart. L. ACKER

**Über die Analytik von Hefe-Extrakten und -Hydrolysaten** berichten H. DILLER und R. DITTMEYER[1]. Sie haben aus Bäckerhefe ein Autolysat, ein Plasmolysat und ein Hydrolysat hergestellt. In diesen haben sie *Wasser, Asche, Gesamt-N, lösliches*

*Eiweiß, fällbares Eiweiß, Amino-N, Ammoniak-N* und *Purin-N* (mit $NaHSO_4 \cdot CuSO_4$) nach bekannten Methoden ermittelt. Außerdem haben sie *Vitamin* $B_1$ bestimmt und die *Aminosäuren* qualitativ papierchromatographisch nachgewiesen. Zur Charakterisierung der einzelnen Erzeugnisse kann das Verhältnis NaCl-freie Asche/Gesamt-N sowie das Verhältnis NaCl-freie Asche/Gesamt-N · Prozent Ammoniak-N des Gesamt-N herangezogen werden. Die Hydrolysate geben sich durch das Fehlen von Vitamin $B_1$ zu erkennen. Die an derartige Erzeugnisse zu stellenden Anforderungen werden diskutiert.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters. u. -Forsch. **111**, 214—219 (1960). Städt. chem. Unters.-Anstalt Nürnberg. L. Acker

**Die colorimetrische Bestimmung der Glutaminsäure in Hydrolysaten von Lebensmitteln** führt H. Zimmermann[1] ohne vorherige Isolierung direkt im Gemisch durch. Es wird die von H. Sachs und E. Brand[2] vorgeschlagene Reaktion mit Hydroxylamin und Eisenchlorid nach Umwandlung der Aminogruppe mit salpetriger Säure in eine OH-Gruppe angewendet. Außer Glutaminsäure reagieren noch *Glykokoll, Valin, Alanin, Isoleucin, Leucin* und *γ-Aminobuttersäure* positiv. Sie müssen deshalb in einer Korrektur berücksichtigt werden. Die Fehlerbreite der Bestimmung beträgt trotzdem nicht mehr als $\pm$ 2%. — *Ausführung.* Bei einem zu erwartenden Glutaminsäuregehalt der Eiweißmischung von 10—30% bringt man eine 15 -20 mg Eiweiß enthaltende Probemenge in ein Erlenmeyer-Kölbchen und verdünnt auf 6 ml. Man versetzt mit 1 ml Eisessig und 3 ml 24%iger Natriumnitritlösung und schüttelt 10 min. Dann werden unter Eiskühlung 10 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (13,9 g in 100 ml Wasser) zugegeben. Nach 5 min entnimmt man 2 oder 3 Proben von je 3 ml, versetzt mit 3 ml 2,33 n Natronlauge und nach 5 min mit 3 ml 2,57 n Salzsäure (konz. Salzsäure + Wasser, 1 + 2) und 1 ml 0,37 m Eisen(III)-chloridlösung (10 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml 0,1 n Salzsäure). Nach 50—60 min mißt man die Extinktion der roten Lösung in 10 mm-Küvetten bei 490 nm gegen einen Reagentienleerwert. Zur Berücksichtigung anderer mit dem Reagens positiv reagierender Stoffe wie Phenole und Aldehyde, die im Nahrungsmittel enthalten sein können, wird ein Kontrollwert mit 3 ml Wasser anstelle der Nitritlösung genauso behandelt und gemessen. Der Gesamtaminosäuregehalt (GAS) wird nach Kjeldahl bestimmt (= N-Gehalt · 6,25). Den Prozentgehalt an Glutaminsäure berechnet man dann wie folgt: Prozent Glutaminsäure = (19400 · E/GAS) — 6,50. Dabei ist E = Extinktion Probe — Extinktion Kontrollwert. Bei Untersuchung *pflanzlicher Hydrolysate*, die *γ-Aminobuttersäure* enthalten, wird ein zusätzlicher Wert von 0,5 abgezogen. Die obige Formel heißt dann = (19400 · E/GAS) —7,00. Für eine graphische Auswertung der Ergebnisse wird eine Eichkurve für 0—100% Glutaminsäure in einem Aminosäuregemisch durchschnittlicher Zusammensetzung aufgestellt.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters. u. -Forsch. **112**, 46—49 (1960). Max-Planck-Inst. Ernährungsphysiologie, Dortmund. — [2] J. Amer. chem. Soc. **76**, 3601 (1954); vgl. diese Z. **154**, 462 (1957). Margot Zimmermann

**Zur maßanalytischen Bestimmung der Chloride in Milch** ist folgendes Verfahren von der *Deutschen Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch, Milchprodukte und Molkereihilfsstoffe*[1] als milchwirtschaftliche Einheitsmethode vorgeschlagen worden. — *Arbeitsweise.* 10 ml der gut durchgemischten und bei 20° C temperierten Probe werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 25%iger Salpetersäure und 1 ml gesätt. Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung versetzt. Nach Zugabe von 5 ml 0,1 n Silbernitratlösung wird sofort mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung unter kräftigem Schütteln bis zur bleibenden Rotbraunfärbung titriert. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung = 0,00355 g Chlorid-Ion.

[1] Milchwissenschaft **15**, 71—72 (1960). L. Acker

**Bestimmung von Citronensäure in Milch.** N. Evenhuis[1] überprüft die von J. R. Marier und M. Boulet[2] vorgeschlagene colorimetrische Methode zur Bestimmung von Citronensäure in Milch, die auf der Farbreaktion mit Pyridin und Acetanhydrid und Extinktionsmessung bei 420 nm beruht. Dabei kommt er zu der Überzeugung, daß bei der direkten Bestimmung infolge *Störung durch Fett, Casein* und andere Milchkomponenten zu hohe Werte erhalten werden. Die TCA-Methode (Bestimmung nach Ausfällung des Proteins mit Trichloressigsäure) ist deshalb vorzuziehen. Die Konzentration der Trichloressigsäure hat in den Grenzen von 8—13,5% keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Verf. kann die Vermutung nicht bestätigen, daß hierbei zu niedrige Werte durch Adsorption der Citronensäure an das gefällte Protein erhalten werden. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Adsorption ist auch deshalb sehr gering, weil die Trichloressigsäure eine viel stärkere Säure und in 80fachem Überschuß vorhanden ist.

[1] Ned. Melk-Zuivelt. **13**, 250—257 (1959). Lab. Co-operative Milk Products Factory, Bedum (Holland). — [2] J. Dairy Sci. **41**, 1683 (1958).

Margot Zimmermann

**Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Milchsäure in Milch und Milcherzeugnissen** von K. Steinsholt und H. E. Calbert[1] beruht auf dem Verfahren von F. Hillig[2], das die Farbreaktion mit $FeCl_3$ benützt. Störungen durch Citronensäure werden nach E. R. Ling[3] durch deren Abtrennung mittels Bariumchlorid, Natronlauge und Zinksulfat vermieden, Störungen durch Lactose werden durch eine geeignete Verdünnung ausgeschaltet. — *Arbeitsweise.* Die Milchproben werden mit 0,5% Chloroform konserviert. Zu je 25 ml Milch gibt man abgewogene Mengen von 3 verschiedenen Milchsäurestammlösungen (8,73, 85,61 und 727,5 mg/g) sowie 10 ml einer Lösung von 98,75 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ im Liter und 10 ml 0,66 n Natronlauge. Nach Zugabe von 5 ml einer 22,5%igen Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in Wasser wird die kräftig geschüttelte Mischung filtriert. Nach Verdünnen des Filtrats 1:5 (bei einer Milchsäurekonzentration zwischen 100 und 1000 µg/ml) bzw. 1,5:100 (bei einer Konzentration von 1—10 mg/ml) gibt man zu 10 ml Filtrat 1 ml 1:5 verd. Reagenslösung (5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + 12,5 ml 1 n Salzsäure in 100 ml). Man bestimmt die Extinktion bei 400 nm. Der Blindwert wird in 10 ml Filtrat aus frisch konservierter Milch + 1 ml verd. Reagenslösung gemessen.

[1] Milchwissenschaft **15**, 7—11 (1960). Univ. Madison, Wis. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **20**, 130 (1937); **25**, 253 (1942); vgl. diese Z. **113**, 60 (1938). — [3] J. Sci. Food Agric. **2**, 279 (1951).

L. Acker

**Zur Routinebestimmung von Fett in Magermilch oder Milchprodukten mit niedrigem Fettgehalt nach der Gerber-Methode** empfiehlt F. J. Macdonald[1] ein neutrales *Reagens* folgender Zusammensetzung: Trinatriumcitrat 5%, Natriumsalicylat 5%, Dinatriumäthylendiamintetraacetat (ÄDTA) 1%, Tween 21 0,5%, Industriesprit (industrial methylated spirit, 66 O.P.) 25 Vol-%. Dazu wird die vorgesehene Menge an Tween in ein kleines Becherglas eingewogen und in einem Teil des Sprits gelöst. Man überführt die Lösung in ein kalibriertes Gefäß, wobei man den restlichen Sprit zum Nachspülen benützt. Das ÄDTA löst man in heißem Wasser und neutralisiert die Lösung mit n Natronlauge gegen Phenolphthalein. Citrat und Salicylat löst man in der gleichen Mischung und fügt dann das Ganze zu der Lösung im Meßkolben. Man füllt bei 20° C mit Wasser zur Marke auf. Das Reagens ist eine opalescierende Flüssigkeit vom $p_H$ 7,8. — Zur *Fettbestimmung* gibt man 10 ml des Reagenses in ein Magermilchbutyrometer und fügt 10,94 ml der gut durchgemischten Probe hinzu. Man schließt das Butyrometer mit einem Stopfen, dreht 2mal um, stellt es 5 min in ein Wasserbad von 65° C, schüttelt, bis der Inhalt vollständig gemischt ist, und dreht das Röhrchen beim Umschütteln 2- oder 3mal

um. Nach Zentrifugieren (5 min, 1100 U/min) stellt man das Butyrometer (Stopfen nach unten) 3 min lang in ein Wasserbad von 65° C und liest dann die Fettprozente ab. Man wiederholt das Zentrifugieren, Erwärmen und Ablesen, bis die Ablesungen übereinstimmen. Bei einer Ablesung von 0,10% sind 0,05% zu addieren, zwischen 0,10 und 0,25% sind 0,02% hinzuzufügen. Ablesungen über 0,25% brauchen keine Korrektur.

[1] Analyst **84**, 747—749 (1959). United Dairies Res. Labs., Wood Lane, London (England). L. Acker

**Für die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Käse** hat J. C. de Man[1] im wesentlichen das Verfahren von P. Swartling und S. Willart[2] benutzt. Zur Zerkleinerung des Materials wird ein besonderes Mixgerät entwickelt. Der zu untersuchende Käse wird darin mit Wasser homogenisiert. In dem dicht verschlossenen Gefäß wird durch Zugabe von Schwefelsäure die Kohlensäure freigesetzt, mit $CO_2$-freier Luft ausgetrieben und in Natronlauge absorbiert. Nach Zugabe von $BaCl_2$ wird der Überschuß an Natronlauge zurücktitriert. Gerät und Verfahren sind im Original ausführlich beschrieben.

[1] Ned. Melk-Zuivelt. **13**, 300—305 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Lebensmittelunters., Ede (Niederlande). — [2] Proc. 13th Int. Dairy Congr. Rome **III**, 1230 (1953). L. Acker

**Vitamine.** *Die Verteilung von Vitamin A aus trockenen Vitaminanreicherungen in Futtermitteln* hat R. W. Lehman[1] mit statistischen Verfahren untersucht. Wenn die dazu verwendeten Vitaminanreicherungspräparate aus einzelnen Partikeln einheitlicher Größe bestehen, ist mit einer Streuung in der Zusammensetzung des Futtermittels zu rechnen, deren Höhe von der Größe der Partikelchen und von der Gesamtdosis abhängt. Bei einer Probemenge von 40 g und einem Anreicherungsprodukt von 6690 Partikeln/g und 13,5 Vitamin A-Einheiten/Partikel errechnete sich ein Variationskoeffizient von ± 27,6%. Für genaue Analysen wird daher die Verwendung größerer Probemengen angeraten.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 15—20 (1960). Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y. (USA). L. Acker

Einen Bericht über die für die 9. Auflage der Official Methods of Analysis vorgesehenen Änderungen gibt L. Friedman[1]. Es handelt sich dabei um das Kapitel *Lebensmittelzusätze*. Betroffen sind die folgenden Verfahren: Bestimmung von *Vitamin A in Fischleberölen, in Futtermitteln* und *in Margarine*, die fluorimetrische Bestimmung von *Thiamin* und *Riboflavin*, die Bestimmung von *Nicotinsäure* und *Nicotinsäureamid*, die Bestimmung von *Aminosäuren*, die Bestimmung von *Vitamin D*. Die Methoden zur Bestimmung der Pantothensäure, des biologischen Eiweißwertes, die mikrobiologischen Verfahren zur Bestimmung der B-Vitamine sollen weiter studiert werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 6—14 (1960). Food a. Drug Admin. Washington, D.C. (USA). L. Acker

*Zur Bestimmung von Vitamin A in Futtermittelmischungen* teilt D. B. Parrish[1] die Erfahrungen aus einer Gemeinschaftsuntersuchung mit. Benützt wurde eine früher für Futtermittelmischungen angegebene Methode[2]. Es zeigte sich, daß neben den bisher für die Chromatographie empfohlenen Adsorbentien besonders „$Al_2O_3$ Woelm neutral" sehr geeignet ist. Von den untersuchten Präparaten war es am einheitlichsten. Der optimale Feuchtigkeitsgehalt wurde zu 5% gefunden, doch werden auch mit 4—6% noch befriedigende Ergebnisse erhalten. Wegen der ungleichmäßigen Verteilung von Vitamin A in solchen Mischungen ist eine möglichst

große Probenmenge vorzusehen, doch sind Proben über 80 g kaum noch zu bewältigen. Bei einer Beteiligung von 14 Laboratorien wurde ein Variationskoeffizient der Ergebnisse von 9 bzw. 10% errechnet.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 30—34 (1960). Agric. Exp. Station, Manhattan, Kan. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 57 (1958); **42**, 61 (1959).

L. Acker

*Die Bestimmung von Vitamin $B_1$ in angereicherten Getreideerzeugnissen und Backwaren* nach der offiziellen fluorimetrischen Schnellmethode[1] hat L. H. McRoberts[2] auf Grund der Ergebnisse von Gemeinschaftsuntersuchungen modifiziert. Beim sauren Aufschluß des Materials wird die Verwendung von 0,1 n Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure wegen der Bildung adsorbierender Niederschläge empfohlen. Eine Zugabe von 5% NaCl erleichtert die spätere Abtrennung der Schichten. Nach den Erfahrungen aus der Gemeinschaftsuntersuchung kann die Schnellmethode, so wie sie für die angereicherten Mehle angegeben worden ist, auch für die Untersuchung anderer Getreideerzeugnisse wie Teigwaren, Backwaren usw. verwendet werden. Für die Blindproben werden die Röhrchen nach Messen der Fluorescenz mit 2 Tr. Salzsäure (1 + 1) versetzt, wodurch die Fluorescenz gelöscht wird, so daß dann die Blindfluorescenz bestimmt werden kann. Die Erfahrungen mit dem inneren Standard haben gezeigt, daß es genügt, mit dem direkten Standard zu arbeiten, da keine Verluste bei der Aufarbeitung eintreten.

[1] Official Methods of Analysis, 8. Aufl., Assoc. Off. Agricult. Chemists, Washington, D.C., 1955. Sec. 38.29—38.32. — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 47—54 (1960). Dept. Health, Educat., Welfare, San Francisco, Calif. (USA). L. Acker

*Bei der Bestimmung von Riboflavin in pharmazeutischen Produkten, Vitaminpräparaten und Futtermitteln* kann nach den Erfahrungen von M. J. Deutsch, H. C. Pillsbury, S. S. Schiaffino und H. W. Loy[1] die Extraktion durch gleichzeitig anwesende, Riboflavon adsorbierende Stoffe unvollständig bleiben. Für solche Fälle wird die Extraktion der Probe mit dem Lösungsmittelgemisch Methanol-Pyridin-Wasser-Eisessig (30:10:10:1) vorgeschlagen, wobei dessen Menge höchstens das 10fache der Probemenge betragen und die Lösung nicht mehr als 0,1 mg Riboflavin/ml enthalten soll. Man erhitzt die zerkleinerte Probe 1 Std am Rückflußkühler. Nach Abkühlen füllt man mit dem Gemisch zu einem bestimmten Volumen auf und klärt durch Filtrieren (prüfen, ob Filtrierpapier Riboflavin adsorbiert) oder zentrifugieren. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird soweit verdünnt, bis er etwa 0,1 µg/ml enthält, und zur Bestimmung verwendet.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 42—43 (1960). Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA). L. Acker

*Bei der Bestimmung von Vitamin $B_1$ in einem zur Anreicherung von Maiserzeugnissen bestimmten Präparat*, das neben Vitamin $B_1$ Eisenpulver, Monocalciumphosphat, Calciumcarbonat und Tricalciumphosphat enthielt, mußte aus verschiedenen Gründen von M. J. Deutsch, S. S. Schiaffino und H. C. Pillsbury[1] die Extraktion bei der AOAC-Methode[2] etwas modifiziert werden. Es werden 4—5 g des Präparats mit 400 ml 0,4 n Salzsäure 5 min lang heftig verrührt. Die Probe bleibt bei Zimmertemperatur etwa 10 min stehen. Der $p_H$-Wert soll dabei bei 1 liegen. Die Lösung wird soweit verdünnt, daß sie etwa 0,2 µg/ml Vitamin $B_1$ enthält, und dann wie üblich weiterbehandelt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 45—46 (1960). Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA). — [2] Official Methods of Analysis. 8th Ed. pp. 819—823. Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D.C. 1955. L. Acker

*Bei der Bestimmung von Vitamin $B_6$ mittels Saccharomyces carlsbergensis* nach L. Atkin, A. S. Schultz, W. L. Williams und C. N. Frey[1] empfiehlt N. A. Hurley[2] an Stelle von Caseinhydrolysat in der Nährlösung „Vitamin Free Yeast Base" (Difco Laboratories, Detroit, Mich.). Die dabei erforderlichen Ergänzungsstoffe sind in einer besonderen Tabelle angeführt. Der Verf. hat damit bessere Erfahrungen gemacht als mit dem von Atkin[1] angegebenen Nährboden.

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 141 (1943). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 43—45 (1960). Gerber Products Co., Oakland, Calif. (USA). L. Acker

**Ausführliche Analysenmethoden für Vanilleextrakte** werden von E. A. Prill, C. A. Porter, R. C. Staples und H. P. Burchfield[1] mitgeteilt. Behandelt werden Bestimmung von *Gummi-* und *Harzanteilen, Carbonylverbindungen, Amino-* und *anderen Säuren.*

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 96—107 (1960). Boyce Thompson Inst. Plant Res., Inc., Yonkers, N. Y. (USA). H. Garschagen

**Zur Bestimmung des Gehaltes der Hopfenzapfen an α-Bittersäuren** wurde von H. Bausch, H. Wolter und D. Sommer[1] eine chromatographisch-polarimetrische Schnellmethode in Anlehnung an das Verfahren von M. Verzele[2] entwickelt. — *Arbeitsvorschrift.* In ein Chromatographierohr (300×25 mm) wird über etwas Watte 1 g Aktivkohle eingefüllt. Darüber gibt man 5 g Hopfen, die aus einer im Mixer zerkleinerten Probe von mindestens 20 g stammen sollen. Mit Hilfe eines Glasstabes wird die Füllung des Rohres auf die Hälfte zusammengedrückt. Das Elutionsmittel Essigsäureäthylester wird zur Vermeidung von Verlusten an Bitterstoffen durch Oxydation $^1/_4$ Std lang mit $SO_2$ behandelt. Davon werden 125 ml nach und nach auf die Säule gegeben. Man fängt im Meßkolben genau 100 ml Eluat auf. Das Eluat soll klar sein und eine rein gelbe Farbe haben. Die Bestimmung der α-Säuren erfolgt dann polarimetrisch im 2 dm-Rohr durch Multiplikation des abgelesenen Drehungswinkels mit 5,32. Eine Bestimmung nimmt etwa 30 min in Anspruch.

[1] Nahrung **3**, 501—514 (1959). Inst. Gärungschemie u. Landwirtsch. Technol. Humboldt-Univ. Berlin. — [2] Verzele, M.: Wallerstein Lab. Commun. **1957**, 7.
L. Acker

**Die Papierchromatographie wasserlöslicher Teerfarbstoffe** haben K. Woidich, T. Langer und L. Schmid[1] studiert. Nach ihren Erfahrungen eignet sich zur Isolierung und Anreicherung am besten die Wollfadenmethode in der von H. Thaler und G. Sommer[2] angegebenen Ausführungsform (Aufziehen in $KHSO_4$-Lösung und Abziehen mit verd. Ammoniak). Basische Farbstoffe ziehen besser aus neutraler Lösung auf und lösen sich in essigsaurer Lösung wieder ab. Als Fließmittel werden empfohlen: A: n-Butanol-Äthanol-Ammoniak-Wasser (4:4:1:3); B: Natriumcitratlösung (18 g Citronensäure + 11,25 g NaOH in 500 ml Wasser)-Ammoniak (95:5); C: n-Butanol-Pyridin-Wasser (3:1:3); D: Aceton-Wasser-Salzsäure (50:200:5); E: Isopropanol Trichloressigsäure-Wasser-Ammoniak (75 ml:5 g: 25 ml:0,3 ml); F: Formamid-Äthanol-Wasser (2:1:1). Zur Identifizierung dienen neben dem $R_f$-Wert die Farbe im UV-Licht sowie die Farbveränderungen bei Behandlung mit Ammoniakdampf bzw. mit HCl-Dämpfen. Von insgesamt 70 Farbstoffen werden die $R_f$-Werte bei den einzelnen Fließmitteln, das Verhalten der Farbflecken im UV-Licht und bei Behandlung mit Ammoniak- und HCl-Dämpfen tabellarisch angegeben.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 73—79 (1960). Univ. Wien (Österreich). — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 441 (1953); vgl. diese Z. **144**, 279 (1955).
L. Acker

## 2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

**Atmosphärische Luft.** *Über einen integrierenden Monitor zur Bestimmung geringer Konzentrationen gasförmiger Borhydride in der Luft* berichten G. R. Fristrom, L. Bennett und W. G. Berl[1]. Das Gerät dient hauptsächlich zur Feststellung der nur in geringen Konzentrationen (0,1 ppm und weniger) zulässigen, giftigen, flüchtigen B-Verbindungen (Diboran, Pentaboran, Dekaboran usw.). Die Borhydriddämpfe werden verbrannt, die Verbrennungsprodukte (Boroxyd oder -säure) werden gesammelt, gelöst und in der Lösung nach der Carminmethode[2] colorimetrisch bestimmt. Aus der Menge des gefundenen Bors kann man die Durchschnittskonzentration des in der untersuchten Atmosphäre vorhandenen Borhydriddampfes berechnen. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Raumluft wird durch ein Nickelverbrennungsrohr (2 mm innerer Durchmesser) gesaugt, das in einem kleinen Widerstandsofen auf etwa 700° C erhitzt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft beträgt 500 ml/min. Die festen Verbrennungsprodukte werden in einem Cellulosepfropfen und einem Membranfilter am Ende des Verbrennungsrohres zurückgehalten und nach beendeter Verbrennung aus dem Rohr und den Filtern mit heißem, borfreiem Wasser ausgewaschen. Die Lösung wird gekühlt, soweit verdünnt, daß sie 1—10 $\mu$g B/ml enthält, mit Carminreagens versetzt und bei 585 nm gemessen[2]. Das Verbrennungsverfahren gibt mit dem Holzkohle-Absorptionsverfahren sehr gut übereinstimmende Resultate. Im Bereich von 1 ppm können Schnellbestimmungen bei der oben genannten Strömungsgeschwindigkeit schon in 30 min durchgeführt werden. In Lösungskonzentrationen von 6 $\mu$g $B_2O_3$/ml kann die Carminlösung visuell geprüft werden, ohne daß eine colorimetrische Bestimmung nötig wäre.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1696—1697 (1959). Johns Hopkins Univ., Silver Spring, Md. (USA). — [2] Hatcher, J. T., u. L. V. Wilcox: Analyt. Chemistry **22**, 567 (1950); vgl. diese Z. **134**, 61 (1951/52). Liselott Johannsen

*Kohlenoxyd läßt sich in der Atmosphäre* nach P. Paulin[1] durch ein mit Arsentrioxyd und Goldchlorid getränktes Filtrierpapier noch bei einer Verdünnung von 1:100000 mit Sicherheit nachweisen. Aus der Schnelligkeit der Schwärzung läßt sich der CO-Gehalt annähernd abschätzen. Die sehr langsam verlaufende Reduktion von $AuCl_3$ durch CO wird durch $As_2O_3$ sehr beschleunigt. $H_2S$, $AsH_3$, $C_2H_2$, Anilin, Hg-Dampf, $SO_2$, Aceton und Säuredämpfe stören. — *Ausführung.* Man tränkt ein Filtrierpapier (O.S.I.) mit einer Lösung von 2 g Monokaliumphosphat, 0,1 g Dinatriumphosphat und 0,1 g $As_2O_3$ in 100 ml. Der $p_H$-Wert dieser Lösung soll 4 betragen. Vor dem Gebrauch gibt man auf das getrocknete Papier 1 Tr. einer 2%igen, sauren Goldchloridlösung ($p_H$ 1), wobei sich nach einiger Zeit ein grauer, allmählich dunkler werdender Ring bildet. Bei Gegenwart von CO wird dieser Ring viel rascher und intensiver schwarz und verbreitet sich bei genügend hoher Konzentration über den ganzen Flecken. Die Zeit bis zum Auftreten der Schwarzfärbung ist bei gleicher Temperatur der CO-Konzentration umgekehrt proportional. Durch Vergleich mit Gasgemischen bekannter CO-Konzentration kann dessen Konzentration im Probegas annähernd geschätzt werden. Das Reagenspapier kann bei der Analyse zwischen 2 Glasplatten gelegt werden.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 1845—1849. École Méd. et Pharmac., Tours (Frankreich). G. Denk

*Zur Bestimmung des Bleigehaltes von Luft* haben B. E. Dixon und P. Metson[1] ihre früher beschriebene Methode zur Bestimmung von Bleinebeln und -dämpfen[2] etwas modifiziert. Man sammelt die Probe auf Filterpapier in dem früher

beschriebenen Apparat[2] und schneidet einen Kreis von 1 cm ⌀ aus. Diesen Ausschnitt behandelt man in einem 17,5 ml-Meßkolben, der noch Marken bei 2,5 und 5 ml trägt, mit 2,5 ml Gemisch aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd [5 ml konz. Salpetersäure, 95 ml Wasser und 0,2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd], füllt nach dem Auflösen bis zur 17,5 ml Marke auf mit einer Lösung aus 325 ml Ammoniak (D 0,88), 30 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung, 60 ml 10%iger Natriummetabisulfitlösung, 20 ml 25%iger Ammoniumcitratlösung und 565 ml Wasser und schüttelt den verschlossenen Kolben einige Sekunden lang. Man unterschichtet bis zur 5 ml-Marke mit Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff (siehe unten), schüttelt 1 min lang und vergleicht die Färbung der unteren Schicht mit der von wäßriger Kobaltchlorid- oder -sulfatlösung, die 15 g Kobalt/l enthält. 0,55, 1,90, 3,30, 6,30 bzw. 7,70 ml dieser Kobaltlösung auf 10 ml verdünnt entsprechen dem Blindwert, 0,2, 0,4, 0,8 bzw. 1,0 mg Blei je Kubikmeter Luft bei 15 l Probeluft. — *Herstellung der Dithizonlösung.* Man löst 40 mg Dithizon in 1 l Tetrachlorkohlenstoff, schüttelt mit 0,1 m wäßriger Schwefeldioxydlösung und verwirft die wäßrige Phase.

[1] Analyst **85**, 122—126 (1960). Lab. Government Chemist, Clement's Inn. Passage, Strand, London (England). — [2] Dixon, B. E., u. P. Metson: Analyst 84, 46 (1959); vgl. diese Z. **171**, 271 (1959/60). Klaus Brodersen

*Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Ozon in der Luft* beschreiben L. A. Mochov und V. P. Dzedziček[1]. Verff. verwenden Prüfröhrchen mit Silicagel als Trägersubstanz, auf welches als Reagens Indigocarmin und Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$) aufgebracht sind. Letzteres dient dazu, das für die Reaktion $> C = C < + H_2O + O_3 = > CO + H_2O_2 + OC <$ benötigte Wasser zu liefern. Die Reaktion des Indigocarmins mit Ozon führt zum Ausbleichen des gefärbten Röhrcheninhalts, wobei die beobachtete Entfärbung ein Maß für den Ozongehalt der Luft ist. Die Röhrchen (60 mm lang, ⌀ 3 mm, ein Ende ausgezogen) werden wie folgt gefüllt: 1. Glaswattepfropfen, 2. Indicatorgel, 3 mm hoch, 3. Glaswolle, 2 mm, 4. $NO_2$-Filtergel, 9 mm und 5. Glaswolle 2 mm. *Indicatorgel.* 1 g Silicagel (⌀ ≈ 1 mm) wird mit 2 ml einer 0,01%igen wäßrigen Indigocarminlösung und 1 ml einer 10%igen Magnesiumsulfatlösung versetzt und so lange geschüttelt, bis der Farbstoff gleichmäßig verteilt ist. Unter Rühren wird dann das gefärbte Gel getrocknet. *$NO_2$-Filter*[2]. Silicagel wird mit einer Lösung von $CrO_3$ in konz. Schwefelsäure benetzt. — Bei Gehalten bis zu 0,0001 mg $O_3$/l werden durch das Röhrchen 3 l Luft gesaugt. Bei Gehalten von etwa 0,0007 mg $O_3$/l genügt 1 l. Die auftretenden Entfärbungen werden mit einer Vergleichsskala (Aquarellfarbe auf weißem Papier) verglichen, welche an Hand von Testgemischen aufgestellt wird. Die mitgeteilten Analysenwerte (0,0001 — 0,008 mg $O_3$/l) zeigen, auch neben der mehr als 10fachen Menge an Stickstoffdioxyd, sehr gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1304—1305 (1959) [Russisch]. — [2] Mochov, L. A., u. J. P. Schinkarenko: Sovg. Medizina **11**, 67 (1959). H. Wunderlich

**Apparaturen zur Bestimmung von gasförmigen Verunreinigungen in Gasen,** sowohl für größere als auch kleine Mengen (ppm) geeignet, werden von G. Séris, Ph. Vernotte, A.-M. Clavé und P. Kohlmann[1] beschrieben. Zur Ermittlung der *Feuchtigkeit* wird das Gas durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Falle geleitet, die nach 3 min auf 20° C erwärmt wird. Durch Vergleich der Wärmeleitfähigkeit in dem vom Wasser befreiten Teil, welches als Vergleichsgas dient, und dem anderen Gas ergibt sich der Wassergehalt. In gleicher Weise kann *Methan* bestimmt werden durch 3 min langes Kühlen auf unter −90° C. Statt

durch Messung der Wärmeleitfähigkeit kann der Gehalt an Verunreinigungen auch durch Gaschromatographie gegen das gereinigte Vergleichsgas ermittelt werden.

[1] Chim. analytique **42**, 28—32 (1960). L'Air Liquide, Paris (Frankreich).
G. Denk

**Die Analyse von Argon-Helium- und Argon-Neon-Gemischen** führen L. L. Kotlik und L. S. Lomonosova[1] durch, indem sie in dem zu untersuchenden Gemisch eine Glimmentladung stattfinden lassen und mit Hilfe eines Spektrographen, auf dessen Spalt die Entladungsstrecke abgebildet wird, die Intensitäten der Linienpaare Ar 4159/He 4714 Å bzw. Ar 4191/Ne 5341 Å bestimmen. Für Argon-Helium-Gemische verwenden Verff. auch statt des Spektrographen einen photoelektrischen Empfänger mit vorgesetztem Interferenzfilter ($\lambda_{max}$ 4200 Å, $\Delta\lambda = 150$ Å) und bestimmen den Argongehalt auf Grund der Gesamtintensität der in diesem Bereich auftretenden Argon-Linien. Das Verfahren eignet sich für 0,5—2% Argon in Helium bzw. 0,1—8% Argon in Neon. Die erzielbare Genauigkeit beträgt 5 bzw. 10%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1482 (1959) [Russisch]. H. Wunderlich

**Die gaschromatographische Bestimmung von Verunreinigungen in Helium** beschreiben A. W. Mosen und G. Buzzelli[1]. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Methan konnten im Bereich von 1—1000 ppm nachgewiesen werden. Nur für die ersten beiden werden Zahlenbeispiele geliefert. Als weitere Verunreinigung wurde Neon ermittelt, das aber in der Kühlfalle nicht festgehalten wurde. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Es wurde ein Burrell Gaschromatograph Modell K-2 Kromo-Tog mit Adsorptionssäulen, die mit Linde Molekularsieb Typ 5 A gefüllt waren, verwendet. Helium diente als Trägergas. Zum Anreichern wurde die übliche Methode des Ausfrierens in einer Aktivkohlensäule angewendet. Eine Skizze zeigt die Kühlfalle und das verwendete Hahnsystem.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 141—142 (1960). General Dynamics Corp., San Diego, Calif. (USA). D. Jentzsch

**Eine Methode zur Schnellbestimmung von Isobutylen in Crackgasen durch Reaktion mit 35%iger Schwefelsäure** beschreiben N. E. Višnevskij und B. V. Stoljarov[1]. Verff. verwenden eine von ihnen entwickelte Schüttelvorrichtung, die es gestattet, mehrere Absorptionsgefäße gleichzeitig intensiv zu schütteln (240 Schüttelungen je Sekunde). Bei diesen hohen Schüttelfrequenzen kann statt der beim Schütteln von Hand verwendeten 53%igen Schwefelsäure 35%ige Schwefelsäure zur Absorption dienen.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 2716—2723 (1959) [Russisch]. Allunions-Inst. „Vnijneftechim" (UdSSR). H. Wunderlich

**Wasseruntersuchung.** *Über die Bestimmung von Radioaktivität in Salzwasser* berichten V. J. Sodd, A. S. Goldin und R. J. Velten[1]. Die gelösten Salze des Meerwassers setzen sich zu 99,7% aus den Ionen Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium, Chlorid, Sulfat und Hydrogencarbonat zusammen, zu 0,23% aus den Ionen Strontium, Bromid und Fluorid. Außerdem sind noch wichtige Spaltprodukte von Atomreaktoren wie Cer, Yttrium, Zirkonium und Ruthenium enthalten sowie die induzierten Aktivitäten von Kobalt, Zinn, Eisen, Nickel und Chrom. Das vorgeschlagene Verfahren beruht auf der Ausfällung von La, $Fe^{III}$, $Co^{II}$, Zn, Ni usw. als Sulfide oder Hydroxyde. Aus dem Filtrat des Niederschlages isoliert man eine Erdalkalifraktion, die Strontium, Barium und Radium enthält, durch Ausfällen als Carbonate und trennt davon Strontium als Nitrat ab. Cäsium fällt man mit

Siliciumwolframsäure aus dem Filtrat des Carbonatniederschlages. — *Ausführung.* 1 l Meerwasser wird mit 44 mg Strontiumträger und je 10 mg La-, $Fe^{III}$-, $Co^{II}$-, Zn-, Ni- und Cs-Träger versetzt, angesäuert, erhitzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Dann fügt man 70 ml 4%ige Thioacetamidlösung zu und erhitzt, bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist; der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gezählt. 94 und 99% der Elemente $^{65}Zn$, $^{95}Zr$, $^{51}Cr$, $^{106}Ru$ und $^{144}Ce$ werden so wiedergefunden. Ersetzt man Ammoniumhydroxyd durch Natronlauge, so liegen die Resultate durchweg oberhalb 99%. Fällt man statt mit Thioacetamid mit Schwefelwasserstoff aus ammoniakalischer Lösung, so liegen die Ergebnisse ebenfalls meist oberhalb 99%. — Um die Erdalkali- und Alkaliaktivitäten zu gewinnen, macht man die Lösung nach Verkochen des Schwefelwasserstoffs mit Natronlauge stark alkalisch und fällt die Erdalkalien mit 50 ml 3 n Natriumcarbonatlösung aus. Bei Vorhandensein eines großen Gehaltes an Magnesium wird dieses zuerst mit Oxin bei $p_H$ 7 entfernt. Der Carbonatniederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Ammoniumhydroxyd versetzt und von neuem mit $Na_2CO_3$ gefällt, gesammelt, gewaschen und getrocknet. Darauf digeriert man ihn in der Wärme 10—15 min lang mit 30 ml konz. Salpetersäure. Durch Abkühlen unterhalb Raumtemperatur fällt Strontiumnitrat aus, das abzentrifugiert und mit 30 ml konz. Salpetersäure gewaschen, dann in Wasser gelöst, mit Ammoniumhydroxyd versetzt, mit 10 ml 3 n Natriumcarbonat noch einmal gefällt, getrocknet und gezählt wird. 90% des vorhandenen Strontiums werden so gefunden. Zur Fällung von Cäsium wird das Filtrat des ersten Carbonatniederschlages mit 3 n Salzsäure angesäuert, mit 2 ml 0,125 m Siliciumwolframsäurelösung je 100 ml Lösung versetzt, der Niederschlag gesammelt, gereinigt und gezählt. Er enthält etwa 95% des Cäsiums.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 25—26 (1960). US. Departm. of Health, Educat. and Welfare, Cincinnati, Ohio. Liselott Johannsen

*Die Mikrobestimmung von Kupfer in Kesselspeisewasser* führen B. Tuck und E. M. Osborn[1] *photometrisch mit 2,2'-Dichinolyl* als Reagens[2] aus. Die Verff. geben einen kritischen Überblick über die zur Verfügung stehenden photometrischen Methoden für die Kupferbestimmung und empfehlen die obengenannte Methode, weil Eisen, Zink, Nickel, Hydrazin und andere flüchtige Amine (z. B. Cyclohexylamin oder Morpholin) nicht stören. — *Ausführung.* 400 ml Probewasser werden in einem 500 ml-Scheidetrichter mit je 2 ml 50%iger Weinsäurelösung und 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt. Man stellt den $p_H$-Wert mit 5 n Natronlauge auf 5—6 ein, setzt 10 ml 0,05%iger Reagenslösung in Amylalkohol zu, extrahiert in 2 Portionen von je 20 ml Amylalkohol, trocknet die vereinigten Extrakte mit wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben, füllt mit Amylalkohol zur Marke auf und photometriert mit einem Grünfilter (Ilford Nr. 604).

[1] Analyst **85**, 105—110 (1960). Skelton Grange Power St., Leeds (England). — [2] Guest, R. J.: Analyt. Chemistry **25**, 1484 (1953); vgl. diese Z. **143**, 45 (1954). — Elwell, W. T.: Analyst **80**, 508 (1955); vgl. diese Z. **151**, 38 (1956). — Russell, G., u. P. J. Hart: Analyst **83**, 202 (1958); vgl. diese Z. **166**, 213 (1959).

Klaus Brodersen

*Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium in Wässern durch automatische Titration* haben J. Haslam, D. C. M. Squirrell und I. G. Blackwell[1] das von H. Khalifa, R. Patzak und G. Doppler[2] angegebene Verfahren vereinfacht, das auf der potentiometrischen Rücktitration eines ÄDTA-Überschusses mit Quecksilber(II)-nitratlösung bei $p_H$ 8—12 beruht. Nach Haslam u. Mitarb.[1] gibt auch die *direkte* Titration mit ADTA-Lösung an einer amalgamierten Silberelektrode einen gut erkennbaren Titrationsendpunkt, der bei Zugabe einer

Spur Quecksilber(II)-nitrat besonders scharf ausgeprägt ist. Wenn man zunächst in NaOH-Lösung titriert, so entspricht der Äquivalenzpunkt der vorhandenen Menge Calcium; macht man die Lösung dann ammoniakalisch und titriert weiter, so ergibt der neue Äquivalenzpunkt die Summe Calcium + Magnesium (Gesamthärte). Das Verfahren ist sowohl für harte natürliche Wässer als auch für sehr weiche Wässer (z. B. Boiler-Wässer) geeignet. Die Ca-Bestimmung wird nicht merklich gestört durch Fe, Al, Cu, Mn, Ni, Orthophosphat (bis 10 ppm), Hexametaphosphat (bis 10 ppm). Die Gesamthärtebestimmung ist durchführbar neben Fe (10 ppm), Al (100 ppm), Orthophosphat (300 ppm) und Hexametaphosphat (10 ppm). Cu, Zn, Mn, Ni werden hier mittitriert. — *Ausführung.* Als Apparat dient ein handelsübliches automatisches Titrimeter oder der früher[3] beschriebene Apparat. Indicatorelektrode ist ein etwa $1^1/_4$ cm langer Silberdraht, der am Ende zu einer Kugel von etwa 0,5 cm ⌀ zusammengeschmolzen ist und der durch 3 Std langes Eintauchen in reines Quecksilber amalgamiert worden ist. Die gesätt. Kalomelelektrode ist durch eine mit gesätt. $KNO_3$-Lösung gefüllte Brücke mit der zu analysierenden Lösung verbunden. — *Rücktitrationsverfahren zur Bestimmung der Gesamthärte.* Man gibt ein geeignetes Volumen des zu untersuchenden Wassers in das Titriergefäß und zwar 400, 200, 100, 20, 10 ml bei $CaCO_3$-Härten von 0—3, 3—10, 10—30, 30—100 bzw. 100—350 ppm, neutralisiert mit 1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein ($p_H$ 8,5) und ergänzt das Volumen, wenn notwendig, auf 100 ml. Für je 100 ml Lösung fügt man 10 ml Pufferlösung (Gemisch aus 100 Volumina 1 m Ammoniak und 5 Volumina 1 m Ammoniumnitratlösung) und 10,0 ml 0,004 m ÄDTA-Lösung zu, setzt den Rührer in Tätigkeit und stellt auf einen Endpunkt bei —75 mV ein. Bei der automatischen Titration mit 0,004 m Quecksilber(II)-nitratlösung wird der Endpunkt zunächst ungenau gefunden. Man versetzt mit weiteren 2,0 ml ÄDTA-Lösung und titriert tropfenweise genau zu Ende. Ein Blindversuch wird mit dest. Wasser ausgeführt und bei der Berechnung berücksichtigt. Phosphat stört nicht. — *Direkte Härtebestimmung in Wässern mit 100—300 ppm Gesamthärte.* Man säuert 100 ml der Wasserprobe mit 2 ml n Salzsäure an, kocht 5 min, um $CO_2$ auszutreiben, kühlt, neutralisiert mit n Natronlauge und gibt 4 ml davon im Überschuß zu. Dann versetzt man mit 0,2 ml 0,004 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung und titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung, bis der Calciumendpunkt eben erreicht ist. Man stellt nun den Injektormotor ab, säuert mit n Salzsäure an, fügt 1 ml überschüssige Salzsäure und anschließend 10—15 ml Ammoniak zu, stellt den Motor wieder an und titriert bis zum (Ca + Mg)-Endpunkt. — *Untersuchung von Boilerwasser mit bis zu 10 ppm Gesamthärte.* Zur Bestimmung der Gesamthärte neutralisiert man eine 400 ml-Probe in einem 600 ml-Gefäß mit n Salzsäure (Phenolphthalein), fügt 40 ml n Ammoniak hinzu und titriert mit 0,004 m ÄDTA-Lösung bis zum (Ca + Mg)-Endpunkt. — Zur getrennten Bestimmung der Ca- und Mg-Härte dampft man eine 400 ml-Probe in einer Platinschale zur Trockne ein, glüht den Rückstand, dampft ihn 3 mal mit wenig Salzsäure zur Zerstörung des organischen Materials ab, löst ihn in heißem Wasser, filtriert und wiederholt das Glühen mit dem Filterrückstand. Das Filtrat verdünnt man auf 100 ml, gibt 0,2 ml 0,004 m Quecksilbernitratlösung zu und einen Überschuß von 4 ml Natronlauge, titriert mit 0,004 m ÄDTA bis zum Ca-Endpunkt, säuert dann mit Salzsäure an, gibt 15 ml Ammoniak zu und titriert die Gesamthärte.

[1] Analyst **85**, 27—35 (1960). Imp. Chem. Ind. Ltd., Plastics Div., Welwyn Garden City, Herts. (England). — [2] diese Z. **161**, 264 (1958). — [3] Haslam, J., u. D. C. M. Squirrell: J. appl. Chem. **9**, 65 (1959). Liselott Johannsen

*Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs* hat M. Needleman[1] das bekannte jodometrische Verfahren von Winkler apparativ so weit verbessert, daß 0,0—0,05 ppm Sauerstoff auf 0,0018 ppm genau erfaßt werden können. Für eine

Einzelbestimmung werden 2 l Wasser benötigt. In dem im Original genau beschriebenen Apparat können alle erforderlichen Reagentien (KOH-, KJ-, $MnSO_4$-, $H_2SO_4$-Lösungen) von Sauerstoff befreit und der Probe unter Ausschluß von Luftsauerstoff zugesetzt werden. Die Endbestimmung erfolgt durch potentiometrische Titration des frei gesetzten Jods mit 0,005 n oder 0,002 n Thiosulfatlösung. Durch Zusatz kleiner Mengen von luftgesätt. Wasser können Wasserproben mit bekanntem Gehalt an gelöstem Sauerstoff hergestellt werden, die zur Eichung dienen. Ein ähnliches Verfahren ist bereits früher von E. C. Potter[2] beschrieben worden.

[1] Analyst **84**, 720—725 (1959). Univ. Glasgow (England). — [2] J. Appl. Chem. **7**, 285 (1957). Klaus Brodersen

J. Banks[1] verbessert die von ihm früher[2] beschriebene *colorimetrische Bestimmungsmethode von gelöstem Sauerstoff mit 3,3'-Dimethylnaphthidin*. Das Verfahren wurde speziell für die *Analyse von Boiler-Wasser* ausgearbeitet. Zweiwertiges Eisen stört, es kann durch Ionenaustauscher entfernt werden. — *Ausführung*. Man läßt zunächst etwa die 10fache Menge des Probewassers, die für die Analyse gebraucht wird, durch die Geräte fließen, um die Luft zu vertreiben, mißt dann eine geeignete Menge ab und verschließt den Kolben. Durch eine Bohrung des Stopfens fügt man mit einer Injektionsspritze unter Umschütteln je 0,1 ml einer KJ-Lösung (700 g KOH + 150 g KJ im Liter), $MnSO_4$-Lösung (400 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ im Liter), Schwefelsäure (3 + 1) und 0,005 n Jodlösung zu. Nach Zugabe von 1 ml einer Lösung von 3,3'-Dimethylnaphthidin (0,025 g in 50 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst) wird die Extinktion in einer 4 cm-Zelle mit Ilford-Filter Nr. 605 gemessen. Gleichzeitig ermittelt man mit den Reagentien einen Blindwert. Mit Jodlösungen bekannter Konzentration stellt man eine Eichkurve auf, wobei 0,2 ml 0,001 n Jodlösung in 100 ml 0,016 ppm Sauerstoff äquivalent sind.

[1] Analyst **84**, 700—705 (1959). Castle Donington Power Station, nr. Derby (England). — [2] Banks, J.: Analyst **79**, 170 (1954); vgl. diese Z. **144**, 206 (1955).
G. Denk

**Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Mikromengen an Sulfiden und Schwefel in Metallen** beschreiben A. K. Babko und L. V. Markova[1]. Grundlage des Verfahrens ist die bekannte katalytische Wirkung von Sulfidionen auf die Reaktion: $2\,NaN_3 + J_2 = 2\,NaJ + 3N_2$. Der Einfluß der wechselnden Mengenverhältnisse der Partner und des $p_H$-Wertes wird eingehend untersucht. — Eine durch Einführung von Schwefelwasserstoff in 5%ige Natronlauge bereitete Natriumsulfidlösung wird bei den Untersuchungen hauptsächlich verwendet. Das synthetisch erhaltene Natriumazid zeigt eine 4 mal größere Aktivität als das gereinigte technische Reagens. Bei dem $p_H$-Wert 5,2—5,3 ist die katalytische Wirkung am größten. Eine Erhöhung der Natriumazidkonzentration und Verminderung der Jodkonzentration steigern die Empfindlichkeit der Reaktion. Mit der Kaliumjodidkonzentration steigt der katalytische Effekt erheblich, wird aber in noch größerem Maße zeitabhängig. Der Verlauf der Eichkurven ist stark temperaturabhängig. Die Ionen $Cd^{2+}$ und $Zn^{2+}$ vermindern den katalytischen Effekt. In den Konzentrationsbereichen 8—60; 2—12; 0,1—0,4; 0,01—0,08 $\mu$g $S^{2-}$ (in 10 ml) werden verwendet: 0,5; 0,5; 0,5 ml 4 m; 2 ml gesätt. KJ-Lösung, 0,5; 0,5; 0,5 ml 0,2 m; 0,5 ml 1 m $NaN_3$-Lösung, 2; 1 ml 0,01 m; 0,5 ml $8 \cdot 10^{-4}$ m; 0,5 ml $4 \cdot 10^{-4}$ m $J_2$-Lösung, außerdem in den 2 kleinsten Konzentrationsbereichen 0,5 ml 0,5%ige Stärkelösung. Im Konzentrationsintervall von 0,1—0,4 $\mu$g $S^{2-}$ in 10 ml wird die Extinktion bei 680 nm, in den anderen Konzentrationsbereichen bei 420 nm gegen eine Reihe Standardlösungen gemessen. Der relative Fehler beträgt bei einem $S^{2-}$-Gehalt von 1,6—16 $\mu$g in 10 ml 5% und unter 0,16 $\mu$g in 10 ml 15%. — *Bestimmung im Stahl*. 0,5—2 g der Stahlprobe werden in Salzsäure (3:1) gelöst. Der Schwefel-

wasserstoff wird durch einen Stickstoffstrom verdrängt und in 2 Absorptionsgefäßen mit je 20 ml 0,5%iger Natronlauge aufgefangen. Nach dem Verdünnen wird ein aliquoter Teil der Lösung (100—400 $\mu$g $S^{2-}$ in 20 ml enthaltend) entnommen und mit 0,1 n Salzsäure neutralisiert. Die erforderliche Salzsäuremenge wird gegen Methylorange in einem anderen aliquoten Teil bestimmt. Anschließend wird wie oben beschrieben verfahren.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1283—1287 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. Ukrain. SSR. DAMJANA VUKANOVIĆ

**Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Rhenium in Metallen** (besonders neben Wolfram und Molybdän) beschreiben JU. A. BANKOVSKIJ, A. F. IEVINŠ und E. A. LUKŠA[1]. Verff. extrahieren Rhenium in Form seines 8-Mercaptochinolinkomplexes und bestimmen die Extinktion der gefärbten organischen Phase. Größere Störungen werden lediglich durch $Sn^{II}$, $As^{III}$, $As^{V}$ und wenige andere Metalle, ferner durch Nitrat oder andere Oxydationsmittel hervorgerufen. 5—200 $\mu$g Re können in Gegenwart der 5000fachen Menge Mo, der 500fachen Menge W und großer Überschüsse anderer Elemente bestimmt werden. — *Ausführung.* 8 ml der Probelösung werden mit 37 ml konz. Salzsäure und dann mit 5 ml einer 6%igen Lösung von 8-Mercaptochinolinchlorhydrat(I) in konz. Salzsäure versetzt. Die Lösung wird 3 min auf dem Wasserbad erhitzt und sofort unter fließendem Wasser abgekühlt. Nach Zugabe von 5—10 ml Chloroform wird dann das Rheniumthiooxinat extrahiert. Die organische Phase wird 2 min mit 22 ml 9 n Salzsäure geschüttelt, dann mit 2,5 ml der 6%igen Lösung von I in konz. Salzsäure versetzt und nochmal 2—3 min geschüttelt. Die organische Phase wird wieder abgetrennt und in 1—2 min mit 1—2 Körnchen $CaCl_2$ (darf nicht alkalisch reagieren!) getrocknet. Die Extinktion der Lösung bei 438 nm wird dann im Photometer bestimmt und hieraus an Hand einer Eichkurve der Gehalt an Rhenium ermittelt.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 714—720 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Lettische SSR, Riga. H. WUNDERLICH

**Über eine Methode zur Bestimmung von Bor in Beryllium, Zirkonium, Thorium und Uran** berichten A. R. EBERLE und M. W. LERNER[1]. Die Methode schließt die Auflösung des Metalls in Brom-Methanol, die anschließende Destillation und Hydrolyse des Boresters ein sowie die Farbentwicklung mit Diaminochrysazin. Spuren von Bor können so durch Teildestillation in ausgezeichneter Ausbeute gefunden werden. — *Ausführung. a) Borbestimmung in Zirkonium und Zirkoniumlegierungen.* Eine 1 g-Probe dünner Späne gibt man in einen mit einem Magnetrührer versehenen Kolben, fügt 15 ml Methanol hinzu und kühlt das Gefäß in einem Eisbad. Man legt 45 ml borfreies Wasser vor und kühlt die Vorlage ebenfalls. Zu der zu bestimmenden Lösung in dem Destilliergefäß gibt man 2,0 ml Brom und nach erfolgter Auflösung und Abkühlung rasch 85 ml Methanol und 1,0 g Beryllium (zur Entfernung des Bromüberschusses). Wenn das Beryllium ganz gelöst ist, entfernt man das Eisbad, taucht den Kolben so lange 2—3 cm tief in heißes Wasser von 85—95° C ein, bis 55 ml abdestilliert sind, und entfernt das Auffanggefäß. Wenn die Probe weniger als 10 ppm Bor enthält, versetzt man sie mit 15,0 ml 0,37%iger Calciumhydroxydsuspension; sonst verdünnt man die Probe entsprechend. Nach dem Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes erhitzt man den Behälter mit der Substanz 30 min in einem Ofen bei 160—170° C, fügt darauf 10,0 ml wäßrige Diaminochrysazinlösung zu (1,25 mg/ml; wenn mehr als 2 ppm Bor vorliegen, 0,12 mg/ml!), verschließt den Kolben und schüttelt 30—60 min gut durch. Dann mißt man die Absorption der Lösung in einer 2 cm-Zelle bei 525 nm. — *b) In Thorium.* Man behandelt die Metallspäne mit

konz. Salpetersäure, welche eine Spur Fluoridionen enthält, bis die Probe klar ist, wäscht sie mit Wasser und Äthylalkohol und trocknet; dann verfährt man wie bei Zirkonium, indem man eine 5 g-Probe mit 2,0 ml Brom in 25 ml Methanol umsetzt. Vor Zugabe des Broms muß man kühlen, da die Reaktion stürmisch ist. Man versetzt die Lösung mit 75 ml Methanol und 0,5 g Beryllium. — *c) In Uran.* Man behandelt die Späne mit 8 m Salpetersäure, wäscht und verfährt wie bei Thorium, nur legt man 40 ml Methanol vor und entfernt das Destilliergefäß, wenn sich 60 ml Destillat angesammelt haben. Dann destilliert man aus dem Vorlagegefäß 55 ml ab, wobei man dieses Mal 45 ml Wasser vorlegt, und fährt dann fort wie bei Zirkonium. — *d) In Beryllium.* Bei einer 1 g-Probe braucht man 100 ml Methanol und 2,0 ml Brom. — Durch partielle Destillation der Lösung (50%) ist die Ausbeute an Bor quantitativ. Statt Beryllium könnte man auch Aluminium, Calcium oder Magnesium verwenden, doch müßte das Reaktionsgemisch dann am Rückfluß erhitzt werden. Etwa vorhandene Fluorspuren stören die Bestimmung nicht. Beim Eindampfen der borhaltigen $Ca(OH)_2$-Lösung geht kein Bor verloren. Mit 15,0 ml $Ca(OH)_2$-Lösung konnte man bis zu 0,2 $\mu$g B bestimmen, unterhalb 0,2 $\mu$g Bor setzte man vorzugsweise 0,2 $\mu$g Bor zu. Bei sehr feinem, pulverförmigem Material erwies es sich als günstig, die Substanz unter Verwendung eines Quarzrückflußkühlers zu lösen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 146—149 (1960). US. Atomic Energy Comm., New Brunswick, N. J. (USA). LISELOTT JOHANNSEN

**Geringe Mengen Aluminium in metallischem Magnesium** bestimmt A. F. FIOLETOVA[1] durch *Messung der Fluorescenzstrahlung des Aluminiumhydroxychinolinkomplexes.* $NO_3^-$ und $SO_4^{2-}$ sowie Ca und Cr stören nicht; Eisen stört, wenn mehr als $1 \cdot 10^{-5}$ g Fe/ml vorliegen und muß deshalb extrahiert werden. Störungen durch Magnesium werden dadurch vermieden, daß der Aluminium-Oxinkomplex mit Chloroform extrahiert wird. — *Ausführung.* 0,200 g der Probe werden in einem 50 ml-Quarzbecher mit 5 ml Wasser benetzt und durch tropfenweise Zugabe von 6 n Salzsäure vorsichtig gelöst. Die Lösung wird bis zur Sirupkonsistenz eingeengt und nach Erkalten in 10 ml 6 n Salzsäure aufgenommen. Die Lösung wird so lange mit je 10 ml Äther extrahiert, bis in den Extrakten mit Kaliumrhodanid kein Eisen mehr nachzuweisen ist. Dann wird wieder eingeengt, die verbliebene Lösung wird im Meßkolben mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 1 ml Natriumhydrogencarbonatlösung (80 g/l) versetzt und sollen den $p_H$-Wert 7 aufweisen (Universalindicatorpapier). Man versetzt mit 1 ml einer 2%igen Lösung von 8-Hydroxychinolin in 1 n Essigsäure sowie mit 5 ml Chloroform und schüttelt 5 min. Die Extraktion wird wiederholt; die beiden Extrakte werden vereinigt und auf 10 ml aufgefüllt. Die Fluorescenzintensität dieser Lösung bei Bestrahlung mit UV-Licht (Lampe HQS 500) wird mit der einer Vergleichslösung verglichen, deren Aluminiumgehalt etwa dem der Probe entspricht. Zur genauen Bestimmung des Aluminiumgehaltes der Probe wird nun die aus der beobachteten Intensitätsdifferenz berechnete Aluminiummenge der bereits extrahierten Probelösung zugesetzt und die Bestimmung wiederholt, bis Probe- und Vergleichslösung gleiche Intensität der Fluorescenzstrahlung aufweisen. Im Bereich von 0,001—0,004% Al zeigen die mitgeteilten Analysenwerte eine Streuung von weniger als $\pm$ 0,0005%; dies setzt jedoch voraus, daß alle verwendeten Reagentien frei von Aluminium und Eisen sind.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 739—740 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
H. WUNDERLICH

**Zur Bestimmung von Bor in Metallboriden** schließen A. T. PILIPENKO und L. N. KUGAI[1] die Substanzen im Eisentiegel mit einem Gemisch von Alkalihydroxyd (bzw. Soda) und Natriumperoxyd auf (Nickelborid wird in Salpetersäure

gelöst, Eisenborid in Salzsäure-Salpetersäure oder Salzsäure-Wasserstoffperoxyd) und vermeiden dadurch die Verwendung von Platintiegeln. In der aufgeschlossenen Probe wird Bor dann wie üblich nach Mannitzugabe volumetrisch bestimmt: *a) Boride von Ti, Zr, Nb, Ta, Cr und W.* In einem Eisentiegel werden 1,5—2 g Kaliumhydroxyd durch Erwärmen auf 300—400° C entwässert, nach Erkalten gibt man die Einwaage (0,1—0,2 g) hinzu und schmelzt im Ofen bei 700° C. Dann läßt man erkalten, versetzt mit 0,2—0,5 g Natriumperoxyd und schmelzt noch einmal auf. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, mit Salzsäure neutralisiert und die Lösung gegen Methylrot schwach sauer gestellt. Nach Verdünnung auf 120 bis 150 ml versetzt man mit einem Überschuß von Bariumcarbonat und erhitzt 20 min auf dem Wasserbad zur Zerstörung der Hydrogencarbonate. Der Niederschlag wird abfiltriert und 5—6mal mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert und am Rückfluß gekocht, um Kohlendioxyd zu vertreiben. In dieser Lösung wird nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen Bor in der üblichen Weise unter Mannitzusatz volumetrisch bestimmt. — *b) Nickelborid.* 0,1—0,2 g der Probe werden in 10 ml konz. Salpetersäure unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durch Erwärmen am Rückflußkühler gelöst. Die erkaltete Lösung wird schwach sauer gestellt und Nickel durch Natriumdiäthyldithiocarbaminat (I) gefällt und mit Chloroform extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit Salzsäure zur Zerstörung eines Überschusses an I gekocht. In dieser Lösung wird Bor wie üblich bestimmt. — *c) Boride von Mo und V.* Die Probe wird durch Alkalischmelze in einem Nickeltiegel aufgeschlossen (siehe a). Molybdän, Vanadin und Nickel werden dann wie unter b) nach Zugabe von I extrahiert. Eine gegebenenfalls auftretende Blaufärbung durch Molybdänverbindungen wird durch Kochen mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd beseitigt.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 786—788 (1959) [Russisch]. Inst. f. Metallkeramik u. Sonderlegierungen Akad. Wiss. Ukrain. SSR. H. Wunderlich

**Die Möglichkeit der röntgenfluorescenzspektralanalytischen Bestimmung von Silber und Kupfer in ihren binären Legierungen mit Aluminium** haben H. Gotô, S. Ikeda und E. Sudô[1] untersucht. Es wurde eine Ausrüstung der General Electric mit einer Wolframantikathode Machlett AEG 50 T benutzt. Für beide Legierungen ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Intensitäten der $K\alpha$- und $K\beta$-Linien vom Silber- bzw. vom Kupfergehalt; ein Einfluß des Al-Gehaltes wurde nicht beobachtet, was durch entsprechende Messungen bei verschiedenen Röhrenspannungen und Stromstärken belegt wird. Bei der Untersuchung gepulverter Proben werden die gleichen Intensitäten wie an Feststücken gemessen, solange die Korngröße unter 200 mesh bleibt. Die Nachweisgrenze wird für Cu mit 0,01% angegeben, für Ag fehlt die Angabe. Als Anwendung wird die Feststellung der Kupferverteilung in einem Gußzylinder beschrieben, der dafür in Abschnitte von 1 cm zerlegt wurde.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 451—457 (1959). Res. Inst. Iron, Steel, Other Metals (Japan). S. Eckhard

**Die Bestimmung von Eisen in hochprozentigem Zinn** beschreiben G. Bradshaw und J. Rands[1]. Sollen Eisengehalte von 0,5—5 ppm in Zinn von 99,999% Gehalt bestimmt werden, so kann das Zinn als Bromid verflüchtigt werden. Dazu müssen jedoch die verwendeten analysenreinen Reagentien eisenfrei gemacht werden. Die konz. Salzsäure wird so durch eine mit Amberlite IRA-400 gefüllte Röhre (18 × 4 cm) gegeben, daß 25 ml/min durchlaufen. Die ersten 200 ml werden verworfen. Der Austauscher kann durch Waschen mit verd. Salzsäure (1 + 9) regeneriert werden. Die konz. Bromwasserstoffsäure wird in gleicher Weise gereinigt. Auch hier ist der Austauscher mit verd. Bromwasserstoffsäure (1 + 9)

regenerierbar. Während sich $Fe^{2+}$ und $Fe^{3+}$ aus der Salzsäure gleich gut entfernen lassen (bis auf durchschnittlich 0,08 ppm), wird aus der Bromwasserstoffsäure $Fe^{2+}$ schlechter als $Fe^{3+}$ am Austauscher festgehalten. Daher setzt man am besten der Bromwasserstoffsäure vor der Behandlung am Austauscher 1 Tr. Brom/l zu. Der Eisengehalt der Bromwasserstoffsäure sinkt dann auf 0,1 ppm. Das Brom wird durch Destillation aus einer nur aus Glas bestehenden Apparatur gereinigt und enthält dann nur noch 0,2 ppm Fe. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g der Probe werden mit 20 ml konz. Salzsäure und dann unter Kühlung mit einer Mischung von 25 ml konz. Bromwasserstoffsäure und 15 ml Brom versetzt. Wenn nötig wird erwärmt, um die Probe vollständig aufzulösen. Anschließend wird das bedeckte Becherglas auf einer Heizplatte erwärmt. Ist der Inhalt beinahe trocken, so wird das Becherglas von der Heizplatte genommen und das Uhrglas abgenommen. In diesem Zustand soll der Rückstand nicht zusammengebacken sein. Dann werden 5 ml verd. Salzsäure (1 + 4) zugegeben. Nach Bedecken des Becherglases wird die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft, abgekühlt, mit je 0,5 ml 10%iger Ammoniumrhodanidlösung und 1%iger Ammoniumpersulfatlösung versetzt und im Meßkolben auf 10 ml aufgefüllt. Die Absorption wird mit einem Spekker-Absorptiometer mit Ilford-Filter Nr. 603 in einer 1 cm-Küvette gegen eine Blindprobe gemessen. So lassen sich Eisengehalte von 0,75 ppm bestimmen, wenn auch der Blindwert gleich groß ist.

[1] Analyst **85**, 76–78 (1960). Capper Pass & Son Ltd., Melton Works, N. Ferriby, Yorkshire (England). R. Ellmer

**Über die Bestimmung von Hafniumspuren in Zirkonium mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode** berichtet H. Amano[1]. Man kann noch Hafniumgehalte von 0,025–0,1% im Zirkoniummetall bestimmen. Wenn über 1000mal mehr Zirkonium als Hafnium vorliegt, ist es erforderlich, das Hafnium zunächst anzureichern, indem man die saure, mit Thiocyanat versetzte Lösung wiederholt mit Hexon extrahiert. Durch 4maliges Wiederholen der Extraktion mit Hexon und Reextraktion in die wäßrige Phase wird eine Lösung erhalten, in der etwa 71% des Ausgangs-Hf-Gehaltes neben nur 0,3% des Zirkoniumgehaltes vorhanden sind. — *Ausführung.* Eine 3–5 g-Probe wird mit 10 ml Salzsäure und 3 ml Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale gelöst und eine entsprechende Menge $^{181}$Hf-Lösung (siehe unten) zugefügt. Die Lösung wird dann 2mal mit Salzsäure eingedampft und in 1 n Salzsäure aufgenommen. Zu der salzsauren Lösung gibt man so viel Ammoniumsulfat und Ammoniumthiocyanat, daß in 5 ml 0,5 g Sulfat und 5 g Thiocyanat enthalten sind, extrahiert das Hafnium mit Hexon (3faches Volumen der wäßrigen Lösung) und behandelt die Hexonschicht mit 1 n Salzsäure ($^1/_3$ des Volumens); zu der wäßrigen Phase gibt man wieder ein Ammoniumthiocyanat/Ammoniumsulfat-Gemisch und extrahiert nochmals mit Hexon und wiederholt beide Operationen 4mal. Jetzt erhitzt man die salzsaure Lösung zum Sieden, um die letzten Hexonspuren zu vertreiben, und fügt tropfenweise Ammoniak zu bis zur Ausfällung der Metallhydroxyde. Den Niederschlag wäscht man zuerst 3mal mit 3%iger Ammoniumnitratlösung, dann mit 5 ml heißem Wasser, löst ihn mit 2 ml 6 n Salzsäure und dampft die Lösung bis fast zur Trockne ein. Nach dem Lösen mit 40 ml 0,1 n Salzsäure schickt man die Lösung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min durch eine Säule (1 cm ⌀, 15 cm Länge), die den Kationenaustauscher Dowex 50 × 8 (40–100 mesh) in der $H^+$-Form enthält, wäscht mit Wasser aus und eluiert mit einem Gemisch aus 0,45 m Salpetersäure und 0,095 m Citronensäure mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 ml/min. Die Eluatfraktion zwischen 100 und 140 ml wird gesammelt, die Citronensäure durch Kochen mit Königswasser zerstört und die Lösung fast bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 1,5 n Salzsäure aufgenommen und auf 50 ml aufgefüllt. Man

mißt die Radioaktivität eines 2 ml-Anteils; ein anderer 2 ml-Teil wird mit 2 ml 0,15%iger Alizarinrot-S-Lösung versetzt, mit 1,5 n Salzsäure auf 10 ml verdünnt und kräftig durchgeschüttelt. Die entstandene Farbe wird mit der Farbe einer Hafnium-Standardlösung verglichen und mit 1,5 n Salzsäure bis auf Farbgleichheit verdünnt. Die Hafniummenge wird aus dem Verdünnungsfaktor berechnet. Aus den durch das colorimetrische Verfahren und der Messung der Radioaktivität erhaltenen Hafniumwerten wird die spezifische Aktivität der Probe errechnet. Aus einer Eichkurve wird dann der Hafniumgehalt in Milligramm entnommen. — *$^{181}$Hf-Lösung.* Eine salzsaure Lösung von $^{181}$Hf wird zu einer Hf-Trägerlösung gegeben, welche eine Mischung aus Schwefelsäure und Oxalsäure enthält. Das Hafnium wird als Hydroxyd durch Ammoniumhydroxydlösung gefällt, wieder gelöst und noch 2—3mal umgefällt. Die endgültige Hafniumlösung ist 3 n schwefelsauer mit 1% Oxalsäuregehalt. 1 ml dieser Lösung enthält 0,62 mg Hafnium, die Radioaktivitäten liegen zwischen 1424 und 4250 I/min/ml.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 383—392 (1959). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals (Japan). Liselott Johannsen

**Für die colorimetrische Bestimmung von Antimon, Eisen und Kupfer in Arsen** verwendet L. B. Kristaleva[1] folgende Verfahren: *Antimonbestimmung.* In salzsaurer Lösung bildet $SbCl_6^-$ mit Brillantgrün eine komplexe Verbindung, die sich mit Benzol, Toluol oder Xylol unter graugrüner, mehrere Tage konstant bleibender Färbung extrahieren läßt und zur colorimetrischen Bestimmung ausgenutzt werden kann. Zur Messung dient das Photocolorimeter FEK-N-52. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 1—5 μg/ml Antimon erfüllt. Arsen, Kupfer, Nickel, Zink, Kobalt, Blei, Alkali- und Erdalkalimetalle stören die Bestimmung nicht, während 10fache Mengen an Zinn, Quecksilber, Cadmium und Eisen mit Brillantgrün unter Bildung grün gefärbter, 10—15 min stabiler Komplexverbindungen reagieren. Der Einfluß von Eisen kann durch Zugabe von Natriumfluorid ausgeschaltet werden. — *Eisen* wird in Gegenwart von Arsen und höchstens 0,2% Beimengungen mit Orthophenanthrolin colorimetrisch bestimmt. — *Die Kupferbestimmung* in der Arsenlösung erfolgt mit Diäthyldithiocarbaminat nach Zusatz von Ammoniak und Kaliumnatriumtartrat, wodurch das Eisen komplex gebunden wird. Das Kupfer ist noch neben der 1000fachen Manganmenge nachzuweisen. 30 μg/ml Wismut, 20 μg/ml Nickel und Kobalt stören die Bestimmung nicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1294—1295 (1959) [Russisch]. Staatl. Kujbyšev-Univ. Tomsk (UdSSR). Damjana Vukanović

**Für die radiochemische Trennung einer Gruppe von Spaltprodukten, die zu analytischen Untersuchungen über die Oberflächenkontamination auf Eisen, rostfreiem Stahl, Kupfer und Messing herangezogen werden,** schlägt H. Amano[1] Fällungsreaktionen vor. Die durch Eintauchen von 1,5 mm dicken Metallscheiben (25 mm ⌀) in eine mit Ammoniak auf $p_H$ 1,4 eingestellte Nitratlösung der Spaltprodukte erzeugte, radioaktive Kontamination auf der Oberfläche dieser Metalle ist unter sonst gleichen Bedingungen bei Eisen und Messing besonders groß. Nach den Ergebnissen ist die auf der Oberfläche verbleibende Radioaktivität dem Ausmaß der Korrosion proportional und wird durch Adsorption der Radionuklide an der Metalloberfläche verursacht. Die Abtrennung der korrodierten Schichten erfolgt in 1 min durch anodisches Ablösen in 0,5 n schwefelsaurer Lösung bei 3 Amp., wobei jedoch auch merkliche Mengen Metall in Lösung gehen. Für die eigentliche Trennung der Radionuklide fügt man je 1 mg Sr, Nb, Zr, Cs und La als Träger zu und fällt mit 3n carbonatfreier Natronlauge in Gegenwart einiger Tropfen gesätt. Bromwassers. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und mit 10 ml Salzsäure und einigen Tropfen Perhydrol aufgelöst, anschließend fast zur

Trockne eingedampft und mit 20 ml 6 n Salzsäure aufgenommen. Durch Zugabe von gesätt. $SO_2$-Wasser wird in der Siedehitze Niobsäure ausgefällt. In dem verd. Filtrat fällt man ebenfalls in der Siedehitze Zirkoniumphosphat durch Zugabe von Diammoniumphosphatlösung. Aus diesem Filtrat wird anschließend durch Zusatz von 10 ml 10%iger Oxalsäurelösung und Neutralisation mit Ammoniak (Methylorange) noch Lanthanoxalat gefällt, das $^{90}Y$ enthält. Nach Zusatz von 10 ml Alkohol wird filtriert. Zum Filtrat der Hydroxydfällung gibt man 10 ml 10%iger Ammoniumoxalatlösung, kocht, versetzt nach Abkühlen mit 20 ml Alkohol, läßt einige Stunden stehen und filtriert das Strontiumoxalat ab. Man dampft das Filtrat fast zur Trockne ein, verdünnt mit 30 ml Wasser, fügt 2 mg Pb (als Bleinitratlösung) und Ammoniumsulfidlösung zu und filtriert das PbS (zusammen mit $^{106}Ru$) ab. Das Filtrat kocht man mit konz. Salpetersäure und verdampft fast zur Trockne. Man versetzt mit 10 ml 6 n Perchlorsäure und 20 ml Alkohol und filtriert nach 1 Std das Caesiumperchlorat ab. — Die mit der gleichen Probelösung erzielten Ergebnisse nach dem vorgeschlagenen Trennungsgang und einer Ionenaustauscher-Methode stimmen gut überein, ebenso die mehrfach ausgeführten Beleganalysen an kontaminierten Metalloberflächen.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A. **11**, 458—465 (1959). Res. Inst. Iron, Steel a. Other Metals (Japan). A. Spang

**Eisen, Stahl.** S. Meyer und O. G. Koch[1] berichten in einem *Beitrag zur Lösungsspektralanalyse von Oxydeinschlüssen in Stahl* über ein mikrochemisches Aufschlußverfahren, bei dem 300—500 $\mu$g der oxydischen Einschlüsse mit der 40fachen Menge eines Aufschlußgemisches von $Na_2CO_3/K_2CO_3/Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ (3:3:4) unter einer Leuchtlupe mittels eines Mikrogebläses geschmolzen werden. Die Schmelze wird in 250 $\mu$l Kobaltcitratlösung (siehe unten) gelöst, auf 500 $\mu$l aufgefüllt und der Lösungsspektralanalyse auf Graphitelektroden zugeführt. Zur Anregung dient eine ARL High Precision Source mit 180/20000 V, 1,45 Amp., 7000 pF und 0,36 mH. Mit Kobalt als Bezugselement werden Testlösungen hergestellt, die unter Verwendung folgender Analysenlinienpaare zur Aufstellung von Eichkurven dienen: Al 3092,7/Co 3072,3; Ca 3179,3/Co 3072,3 (oder Co 3147,1); Cr 2843,3/Co 2871,2; Fe 2599,4/Co 2648,6; Mg 2852,1/Co 2871,2; Mn 2933,1/Co 2987,2; Si 2881,6/Co 2871,2; Cu 3274,0/Co3147,1. Die Auswertung der Analysenaufnahmen an Hand der Eichkurven liefert mittlere relative Fehler der Einzelbestimmungen von $\pm$ 5,5% für das gesamte Verfahren, während der Fehler der Lösungsspektralanalyse allein niedriger liegt. Etwa auftretende Fehler durch gegenseitige Beeinflussungen der Analysenbestandteile werden nicht berücksichtigt.

*Kobaltcitratlösung.* 49,38 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ + 20 g Citronensäure + 269 ml konz. Salzsäure auf 1 l verdünnen.

[1] Spectrochim. Acta **15**, 549—556 (1959). Eisenwerk Neunkirchen/Saar. J. van Calker

*Kupfer und Nickel in niedrig legierten Stählen in Konzentrationen bis zu je 1%* bestimmen M. Freegarde und B. Jones[1] nebeneinander spektralphotometrisch aus einer Lösung. *Kupfer* wird mit *Biscyclohexanon-oxalyldihydrazon* angefärbt und bei 600 nm photometriert. Als Farbreagens für *Nickel* dient *Dinatriumäthyl-bis(5-tetrazolylazo-)acetat*; die Extinktion dieses Farbkomplexes wird bei 510 nm gemessen. Die Anfärbung erfolgt im $p_H$-Bereich 7,8—8,3 in einer Lösung, die mit Ammoniak und Citronensäure gepuffert ist. Das Beersche Gesetz ist in beiden Fällen für 0—100 $\mu$g Me/ml erfüllt. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Probegut werden in einer Mischung von je 10 ml 25%iger Schwefelsäure und 40%iger Wasserstoffperoxydlösung gelöst. Man kocht zur Zerstörung des Peroxyds, läßt abkühlen und filtriert (Whatman Nr. 40) vom Ungelösten ab. Das Filtrat wird auf 200 ml verdünnt.

Davon werden 10 ml abgenommen und mit 5 ml 20%iger, ammoniakalischer Ammoncitratlösung ($p_H$ 10,0 ± 0,1), 2 ml 0,1%iger, wäßrig-äthylalkoholischer (1 + 1) Lösung von Biscyclohexanon-oxalyldihydrazon und 5 ml wäßriger, 0,002 m Lösung von Dinatriumäthyl-bis(5-tetrazolylazo-)acetat versetzt und auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung wird gegen eine in gleicher Weise mit einer Einwaage von 0,190 g Reineisen hergestellte Blindlösung bei den angegebenen Wellenlängen photometriert. Die Auswertung erfolgt über eine vorher mit Standardlösungen aufgestellte Eichkurve. Die Analysendauer für eine Einzelprobe beträgt 20 min, der erreichte Variationskoeffizient wird mit 2% angegeben.

[1] Analyst **84**, 716—719 (1959). Bragg Lab., Naval Ordnance Inspection Establ., Sheffield (England). S. Eckhard

*Mikrobestimmung von Bor in Stahl.* L. Pasztor, J. D. Bode und Q. Fernando[1] übertragen die von L. Ducret[2] angegebene Methode zur Abscheidung und Bestimmung von Spuren Bor in metallischem Silicium und in Kieselsäure durch Extraktion des Methylenblaufluoborates mit Dichloräthan auf die Stahlanalyse. Nach Erprobung verschiedener anderer Extraktionsmittel wird wieder auf Dichloräthan als das geeignetste zurückgegriffen. Der Methylenblau-$BF_4^-$-Komplex folgt über den Bereich von 0,2—1,2 μg/ml dem Beerschen Gesetz, wenn nur Methylenblau immer im 4fachen Überschuß vorhanden ist. Die Reaktion selbst ist sehr empfindlich, mit 0,1 g Einwaage können Borgehalte von 0,0002—0,025% bestimmt werden. Im Bereich von 0,2—25 μg B beträgt der durchschnittliche Fehler ± 0,1 μg B. Der extrahierte Komplex ist sehr stabil, noch 6 Std nach der Extraktion wurden keine meßbaren Veränderungen der Extinktion festgestellt. Die Messungen wurden mit Beckman-Spektralphotometern (Modelle DU und B) durchgeführt. Die Auflösung der Proben erfolgte in borfreien Glasgefäßen, sonst wurden Laboratoriumsgeräte aus Polyäthylen, einschließlich Pipetten, benutzt. — *Verfahren. Lösliches Bor.* Man löst 0,1 g Probegut in 5,0 ml 2,5 n Schwefelsäure und 5,0 ml 2,5 n Phosphorsäure bei 95—98° C unter Rückfluß (für rostfreie Stähle verwendet man 10,0 ml 2,5 n Schwefelsäure), bringt die Lösung in einen Meßzylinder, verdünnt durch Waschen mit kleinen Wassermengen auf 20,0 ml, setzt 5,0 ml 5%ige Flußsäure hinzu, verschließt den Meßzylinder und schüttelt. Nach 2stündigem Stehen bei Raumtemperatur setzt man 0,1 m Kaliumpermanganat tropfenweise zu, bis die Lösung gerade rosa wird, fügt dann 2,0 ml 4%ige Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zu, überführt in einen 100 ml-Kolben und spült mit genügend Wasser, um die Lösung auf 50 ml zu bringen. Man setzt 10,0 ml 0,001 m Methylenblaulösung und 25,0 ml Dichloräthan zu, verschließt den Kolben und schüttelt 1 min lang. Nach dem Absetzen pipettiert man 5,0 ml der organischen Schicht ab und verdünnt auf 25,0 ml mit Dichloräthan im Meßkolben. Die Extinktion dieser Lösung wird bei 660 nm gegen Dichloräthan bestimmt. Der Mittelwert zweier Blindproben wird abgezogen. — *Unlösliches und Gesamtbor.* Man geht zunächst wie oben vor. Beim Überführen der Lösung in den Meßzylinder filtriert man (Schl. & Sch. 589 Blue Ribbon), wäscht mit so wenig Wasser wie möglich (~ 4 ml), bringt das Filter in einen Platintiegel, verascht in einem Muffelofen zuerst bei 250° C und schließlich bei 550° C, setzt 1,00 g Natriumcarbonat zu und glüht. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und löst sorgfältig in 5,0 ml 2,5 n Schwefelsäure und 5,0 ml 2,5 n Phosphorsäure, überführt in einen Meßzylinder und verdünnt unter Ausspülen des Platintiegels auf 20,0 ml, setzt 5,0 ml 5%ige Flußsäure zu und verfährt dann wie vorher.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 277—281 (1960). Jones & Laughlin Steel Corp. und Univ., Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 213 (1957); vgl. diese Z. **161**, 385 (1958). S. Eckhard

H. Amano[1] beschreibt ein Verfahren zur *Analyse von Aluminiumspuren, z. B. in Stählen*, unter Verwendung des Isotops $^{45}Ca$ und des Kationenaustauscherverfahrens. Der Austauscher wird vor der Bestimmung in die Ca-Form gebracht, indem man eine $^{45}Ca$ enthaltende $CaCl_2$-Lösung durch die Säule fließen läßt. Bringt man dann die Al-haltige Probe bei $p_H$ 3,0—4,0 auf, so wird Al quantitativ zurückgehalten und die Radioaktivität des eluierten Calciums ist der Menge des vorhandenen Al-Ions genau äquivalent. Man kann auf diese Weise Aluminium-Mengen von 0,001—10 mg quantitativ bestimmen. Je höher die spezifische Aktivität der ursprünglichen Ca-Lösung ist, desto niedriger ist die meßbare Al-Menge. $Mg^{2+}$ stört die Al-Bestimmung nicht, $Fe^{2+}$ ist in Mengen von 2—5 mg (in 30 ml Lösung) zulässig. $NH_4^+$-Konzentrationen unter 3 m haben ebenfalls keine schädliche Wirkung. — *Ausführung.* Zur Herstellung der Austauschersäule füllt man 1,5 bis 2,0 g eines Kationenaustauschers (die Verff. verwenden den japanischen Austauscher Diaion, 40—60 mesh) in eine Glassäule von 1 cm ⌀, schickt eine neutrale Calciumchloridlösung, die $^{45}Ca$ (spezifische Aktivität 5000 I/min/ml) enthält, durch den Austauscher und wäscht gründlich mit Wasser nach. Von der zu untersuchenden Stahlprobe löst man 1 g Einwaage in 20 ml Salzsäure (1:1) unter Erhitzen, dampft die Lösung zur Trockne ein, laugt den Rückstand mit 30 ml 6 n Salzsäure aus und entfernt die Kieselsäure schnell. Das Filtrat schüttelt man mit dem gleichen Volumen Äther aus, entfernt den Äther aus der wäßrigen Schicht durch gelindes Erwärmen, dampft die Lösung dann auf 20 ml ein und reduziert das in der Lösung verbliebene Eisen durch Durchleiten von Schwefeldioxyd zu $Fe^{2+}$. Dann ergänzt man die Lösung auf 50 ml, stellt auf $p_H$ 3,5 ein und läßt die Lösung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min durch den Ionenaustauscher fließen. Nach dem Auswaschen mit dem gleichen Volumen kohlensäurefreiem Wasser versetzt man die ausfließende Lösung und das Waschwasser unter Erhitzen mit 10 ml einer 5%igen Ammoniumoxalatlösung und macht durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak alkalisch (Methylorange-Indicator). Nach dem Absitzen saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn nacheinander mit heißem Wasser, Äthanol und einem Äthanol-Äthergemisch aus; dann mißt man seine Aktivität und entnimmt die Al-Menge der Eichkurve. Die Ergebnisse stimmen mit den photometrisch nach der Oxin-Benzol-Extraktionsmethode erhaltenen Werten gut überein.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 367—374 (1959). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals (Japan). Liselott Johannsen

*Tantal läßt sich neben Niob in Stahl mit Hilfe der Isotopenverdünnungsanalyse* bestimmen, wenn man bei $p_H$ 1,9—2,5 nach Zusatz von Tantal-Leitisotopen mit *Tannin* ausfällt, berichtet H. Amano[1]. Der Niederschlag muß zur völligen Entfernung des Niobs umgefällt werden, wenn der 50—100fache Überschuß an Niob in bezug auf Tantal vorhanden ist. Sind mehr als 0,5 mg Tantal vorhanden, so ist der reziproke Wert der spezifischen Aktivität der Tantalmenge linear proportional. — *Ausführung. Herstellung der Eichkurve.* Zu mehreren 5 ml-Portionen der Tantal-182-Leitisotopenlösung (1m Reaktor bestrahlter Tantaldraht in Flußsäure/Schwefelsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, abgeraucht und mit Oxalsäurelösung aufgenommen) gibt man verschiedene Mengen der 0,26 mg Tantal/ml enthaltenden Standardlösung (3,6 n an Schwefelsäure und 2%ig an Oxalsäure) z. B. 1,3; 2,6; 5,2; 7,8 und 10,4 mg Tantal. Nach Einstellung des $p_H$-Wertes auf 2,5—1,9 setzt man 10 ml frisch bereitete 2%ige wäßrige Tanninlösung und 10 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung zu, kocht 2 min lang, filtriert, wäscht mit 2%iger Ammoniumchloridlösung, die etwas Tannin enthält, glüht den Niederschlag zum Oxyd, wägt und bestimmt die Aktivität. — *Analyse einer Probe.* Aus 3 g der z. B. 0,89% Niob enthaltenden Probe werden Niob und Tantal nach der Perchlorsäure-Hydrolysemethode abgetrennt; die Fällung wird in Schwefelsäure-Flußsäure-Mischung gelöst und zur Flußsäureentfernung

erhitzt. Man verdünnt, macht 2%ig an Oxalsäure und 3 n an Schwefelsäure, setzt 5 ml der Tantal-182-Leitisotopenlösung zu und verfährt wie oben weiter.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 360—366 (1959). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals (Japan). KLAUS BRODERSEN

*Den Chromgehalt im Zementit von Chromstählen* bestimmen W. KOCH, W. JELLINGHAUS und H. ROHDE[1] durch Messung seiner ferromagnetischen Eigenschaften. Da im Gefüge von Chromstählen häufig hexagonale Chromcarbide mit selbst wechselnde Mengen Chrom enthaltenden Zementitteilchen unabtrennbar verbunden sind, ist eine chemische Analyse der Einzelbestandteile nicht möglich. Durch Wärmebehandlung haben Verff. zunächst Chromstähle in ein körniges Vergütungsgefüge übergeführt, das *nur* chromhaltigen Zementit aufweist. Dieser wurde durch Elektrolyse gewonnen und chemisch analysiert. Wegen ihrer Oxydationsempfindlichkeit wurden die Zementitproben (30 mg) in Glasröhrchen von 3 mm ⌀ und 30 mm Länge gepreßt, die auf $10^{-3}$ Torr evakuiert, zum Trocknen und zur Entfernung adsorptiv gebundener Gase vorübergehend auf 300° C erhitzt und schließlich noch unter Vakuum abgeschmolzen wurden. Mit einer magnetischen Waage nach K. MATHIEU[2] wurden dann die Temperatur-Magnetisierungskurven aufgenommen. Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Curietemperatur vom Chromgehalt; Form und Größe der Carbide sind von nur untergeordnetem Einfluß auf diese Abhängigkeit; der Absolutfehler der Bestimmung wird mit maximal etwa 2—3% angegeben. Umgekehrt wurden dann die magnetischen Messungen am chromhaltigen Zementit dazu benutzt, um den Chromgehalt des Zementits in *Carbidgemischen* zu ermitteln, die *aus* $Fe_3C$ *und* $Cr_7C_3$ bestanden und sich mechanisch und chemisch nicht trennen ließen.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **31**, 183—188 (1960). Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf. — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **16**, 415 (1942). S. ECKHARD

*Auf eine Reihe von Schwierigkeiten bei der Anwendung der Manganbestimmung, nach Lingane und Karplus*[1] *auf Eisen und Stahl* weisen J. F. W. TERTOOLEN, C. BUIJZE und G. J. VAN KOLMESCHATE[2] hin und geben ein abgeändertes Verfahren mit Dead stop-Titration an, das sich für sehr viele Roheisen- und Stahlsorten eignet. Die neue Methode ist in den folgenden Fällen nicht anwendbar: a) V > 4%; b) V > 2% in Gegenwart von 2% W und umgekehrt (Co abwesend); c) V > 0,5% in Gegenwart von 0,5% Co und umgekehrt; d) Co > 0,5%. — *Arbeitsweise.* 2,5 g Probegut werden in 50 ml Königswasser gelöst; bis zur völligen Lösung wird bis zu 10 min erhitzt. Bei Gegenwart von V und Co gibt man dann zur heißen Lösung unter Rühren 5 g Natriumfluorid und läßt 5 min kochen. Im Falle V < 4%, W und Co abwesend sowie im Fall V < 2%, W < 2%, Co abwesend beträgt die Zugabe an Natriumfluorid 7 g, die Kochzeit 15 min. Bei Gegenwart von weniger als je 0,5% V und Co werden nur 5 g zugegeben, während nur 2 min schwach gekocht wird. Nach dem Kochen kühlt man unter strömendem Wasser ab, fügt zur Zerstörung der Salpetersäure 0,5 g Sulfaminsäure zu und filtriert durch eine leicht angefeuchtete Watteschicht. Man wäscht dann, bis das Filtrat farblos ist, verdünnt auf 150 ml, fügt zunächst 14 g Natriumcitrat und dann 18 g Natriumpyrophosphat zu. Die Fällung wird mit konz. Ammoniak wieder zur Auflösung gebracht und der $p_H$-Wert durch Zugabe von Salzsäure oder Ammoniak (4 n) auf 5—6 eingestellt. Man bringt dann die Elektroden nach Einregulierung einer Spannungsdifferenz von 30 mV in die Lösung und titriert unter Rühren mit eingestellter 0,1 n Permanganatlösung. Eine Skizze der benutzten Elektroden und der Schaltung wird mitgeteilt.

[1] LINGANE, J. J., u. R. KARPLUS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 191 (1946); vgl. diese Z. **128**, 338 (1948). — Vgl. auch KOLTHOFF, I. M., u. J. E. WATTERS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 8 (1943). — [2] Chim. analytique **42**, 9—14 (1960). Anal. Inst. T.N.O., Delft (Niederlande). S. ECKHARD

**Die gravimetrische Bestimmung von Bor in Ferrobor** führt S. Wakamatsu[1] nach einem Aufschluß mit Natriumperoxyd durch Fällung mit Bariumchlorid bei Gegenwart von Weinsäure aus. Die Analyse nimmt nur 1 Std in Anspruch. — *Arbeitsvorschrift.* Man schmelzt 0,5 g der Probe mit $Na_2O_2$, nimmt mit warmem Wasser auf, filtriert und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml. 25 ml dieser Lösung säuert man mit Salzsäure schwach an, gibt 10 ml 20%ige Ammoniumchloridlösung, 10 ml 5%ige Weinsäurelösung und 10 ml 5%ige Bariumchloridlösung hinzu, stellt mit Ammoniak (1 + 1) $p_H$ 8,6—9,2 ein und kühlt auf < 20° C ab. Nach 10 min filtriert man den Niederschlag, wäscht 10mal, glüht bei 7—800° C und wägt. Faktor für Bor = 0,0285.

[1] Jap. Analyst **9**, 22—26 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tôto Seikô Co. (Japan). G. Denk

**Zur Bestimmung von Chrom in metallischem Nickel** verwenden A. K. Babko und T. E. Get'man[1] Diphenylcarbazid. Eisen wird mit ÄDTA maskiert, Blei, welches ebenfalls stören würde, wird mit Dithizon oder Zinkamalgam entfernt. 0,5 g der Probe werden in 10 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen Salpetersäure (1:1) und Schwefelsäure (1:1) gelöst. Nach Verkochen der Stickoxyde wird auf 50 ml aufgefüllt und die Lösung mit Zinkamalgam behandelt. Dann filtriert man durch ein trockenes Filter, pipettiert 10 ml in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben und oxydiert zum Chromat, indem man nach Zusatz von 0,5 ml einer 0,1 n Silbernitratlösung sowie 5 ml einer 20%igen Ammoniumpersulfatlösung 5 min zum Sieden erhitzt. Die oxydierte Lösung wird dann in einem Schütteltrichter mit 2 ml Phosphorsäure (1:2) und 5 ml einer 10%igen Natriumchloridlösung (Entfernung geringer Quecksilbermengen und des Silbers) versetzt. Dann fügt man 2 ml einer 1%igen Lösung von Diphenylcarbazid in Aceton und nach 1 min 10 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung hinzu. Nach Zugabe von 15 g Natriumchlorid wird der violette Chromat-Diphenylcarbazidkomplex einmal mit 15 ml und danach mit 5 ml Isoamylalkohol extrahiert. Die alkoholischen Extrakte werden mit Isoamylalkohol auf 25 ml aufgefüllt, filtriert und bei etwa 540 nm photometriert. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,001 bis 0,01% Cr erfüllt. Die angegebenen Resultate (an synthetischen Mischungen mit 0,002—0,01% Cr) zeigen Abweichungen von maximal 0,0003%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1429—1430 (1959) [Russisch]. Inst. f. allgem. u. anorg. Chemie, Akad. Wiss., Ukrain. SSR. H. Wunderlich

**Für die photometrische Bestimmung von Mikrogrammengen an Zinn in Nickel, Wolframtrioxyd und Bronze** mit Quercetin, Stilbazo und Hämatoxylin[1] gibt T. N. Nazarčuk[2] Analysenvorschriften. — *Zinnbestimmung in Nickel.* Die Einwaage von 1 g Nickel mit 10$^{-4}$% Zinn wird in Salzsäure unter tropfenweiser Zugabe von Salpetersäure (1:1) gelöst. Die Lösung wird auf 5—10 ml eingeengt, mit 5—6 ml gesätt. Thioharnstofflösung zur Maskierung von Eisen versetzt und mit 4%iger Natronlauge bis zur bleibenden Trübung neutralisiert. Man gibt 1 Tr. 1 n Salzsäure und anschließend 1 ml 10$^{-3}$ m alkoholische Quercetinlösung hinzu und verdünnt mit Acetatpufferlösung $p_H$ 4—5 auf 25 ml. Nach 5 min wird mit 5 ml eines Gemisches von Isoamylalkohol und Äther (1:1) extrahiert und gegen eine Reihe gleichartig behandelter Standardproben photometriert. Sb (höchstens 20 $\mu$g), Ag, As, Al, Bi stören die Bestimmung nicht. — *Zur Zinnbestimmung in Wolframtrioxyd* werden 2,5 g Probe in 8 ml 30%iger Natronlauge unter Erwärmen gelöst. Man fügt 60 ml 30%ige Weinsäurelösung und 0,15 ml Kupfernitratlösung (0,1 g Cu/ml) hinzu, stellt auf $p_H$ 2 ein, erhitzt die Lösung bis fast zum Sieden und leitet 20 min lang Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen und die Fällung nach Zusatz von Kupfer-

nitrat wiederholt. Das Zinn wird dann durch 7—10maliges Waschen mit 5—6 ml-Portionen heißer 1 m Natronlauge aus dem Sulfidniederschlag vollständig abgetrennt. Etwa gelöstes Kupfer wird mit gesätt. Thioharnstofflösung komplex gebunden. Nach Zusatz von 0,5 ml 0,05%iger wäßriger Stilbazolösung wird der Überschuß an Lauge mit Salzsäure bis zum Umschlag von Rot nach Orange neutralisiert. Mit Pufferlösung $p_H$ 5 wird aufgefüllt und gegen Standardlösungen mit 5 bis 20 $\mu$g Zinn in 25 ml gemessen. — Das Verfahren kann auch, nach vorangegangener Destillationsabtrennung von Zinn als Bromid und Anreicherung durch Mitfällung mit Kupfersulfid, bei Legierungen angewandt werden. — *Zinnbestimmung in Bronze.* Die Einwaage von 2 g Bronze (mit $10^{-4}$ bis $10^{-5}$% Zinn) wird in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Nach Entfernung der Stickstoffoxyde wird auf 100 ml verdünnt, mit Natronlauge bis zur Trübung neutralisiert und mit einigen Tropfen Säure versetzt. Anschließend wird das Zinn durch zweimalige Mitfällung mit Mangandioxyd abgetrennt. Der Niederschlag wird in etwas heißer Salzsäure (1:2) gelöst. Ein aliquoter Teil der Lösung mit etwa 10 $\mu$g Zinn wird mit Formalin zur Reduktion von freiem Chlor versetzt und wie oben neutralisiert. Man gibt 2 ml gesätt. Thioharnstofflösung und 0,5 ml $10^{-3}$ m Hämatoxylinlösung hinzu, verdünnt mit Pufferlösung $p_H$ 3—4 auf 15—20 ml und mißt nach 10 min. Bei höheren Zinngehalten erübrigt sich die Fällung mit Mangandioxyd.

[1] Babko, A. K., u. T. N. Nazarčuk: Ž. anal. Chim. **14**, 174 (1959); vgl. diese Z. **173**, 243 (1960). — [2] Ž. anal. Chim. **14**, 696—699 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.-fass.) Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. Ukrain. SSR, Kiev.

Damjana Vukanović

**Zur Bestimmung von millionstel Teilen Niob in Gesteinen** beschreibt F. S. Grimaldi[1] ein modifiziertes spektrometrisches Thiocyanatverfahren, das verhältnismäßig unempfindlich gegen Störungen durch Titan ist. Die störenden Elemente Wolfram, Molybdän, Vanadium und Rhenium werden durch einfaches Schmelzen mit Ätznatron und Auslaugen entfernt. Platin stört schon in Spuren, daher erfolgen die Aufschlüsse in Goldtiegeln, die weniger angegriffen werden. Als Träger für Niob wird ein Fe-Mg-Gemisch verwendet, das sich besser bewährt als Eisen allein. Es konnten z. B. im Granit G-1 0,0022% Niob und in Diabas W-1 noch 0,00096% Nb gefunden werden. — *Ausführung.* Man glüht 0,25 g feinpulverisiertes Silicatgestein im Goldtiegel bei 600—700° C zur Zerstörung der organischen Bestandteile und zur Oxydation der Sulfide, schmelzt dann 30—45 min lang mit 3 g Ätznatron bei 350 bis 375° C und laugt die Schmelze mit 90 ml Wasser aus. Nach dem Auswaschen des Tiegels mit etwa 10 ml Wasser digeriert man 30 min auf dem Dampfbad und filtriert ab. Den Niederschlag wäscht man mit Ammoniak (1 + 19) aus, spült ihn in einen Becher und fügt 10 ml heiße Salzsäure (1 + 1) hinzu. Aus der heißen Lösung fällt man mit Ammoniumhydroxyd (Methylrot-Indicator) einen Niederschlag, den man 5—10 min digeriert, abfiltriert und mit heißer 2%iger Ammoniumchloridlösung auswäscht. Man glüht ihn bei 600° C im Goldtiegel, fügt 3 mg Magnesiumoxyd hinzu und wiederholt von der NaOH-Schmelze an den bisherigen Arbeitsgang. Darauf glüht man den Niederschlag im Quarztiegel, schließt mit 0,5—1 g Kaliumpyrosulfat auf, erhitzt die abgekühlte Schmelze mit 0,67 ml konz. Schwefelsäure auf offener Flamme so kurz als möglich, bis eine milchige Lösung entstanden ist, und läßt abkühlen. Dann pipettiert man 20 ml einer Lösung, die durch Ergänzen von 20 ml 25%iger Weinsäurelösung und 65 ml Salzsäure mit Wasser auf 120 ml entstanden ist, in ein 50 ml-Gefäß und spült mit einem Teil der genannten Lösung den Tiegelinhalt in dieses Gefäß. Man erhitzt zum Sieden und kühlt die klare Lösung ab. Man gibt dann 15 ml dieser Lösung in einen 60 ml-Scheidetrichter und ergänzt mit Wasser auf 19,5 ml; daneben bereitet man aus 2 ml 2,5%iger Weinsäurelösung, 0,8 ml Schwefelsäure (1 + 1), 13 ml Salzsäure (1 + 1)

und der entsprechenden Menge Wasser 19,5 ml einer Vergleichslösung und behandelt beide Lösungen in gleicher Weise weiter. Man fügt 5 ml 25%ige Ammoniumthiocyanatlösung, 0,5 ml 40%ige $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung in konz. Salzsäure zu, versetzt mit 20 ml Äthylacetat und schüttelt 1 min gut durch. Jetzt bereitet man ein Lösungsgemisch aus 26 ml Salzsäure (1:1), 13 ml Wasser, 10 ml Ammoniumthiocyanatlösung und 1 ml Zinn(II)-chloridlösung und wäscht zuerst mit 15 ml, dann mit 10 ml dieses Gemisches unter Schütteln aus, trennt die Äthylacetatschicht ab in einen 25 ml-Meßkolben, füllt mit Äthylacetat auf und mißt die Absorption gegen die Blindlösung bei 385 nm in 5 cm-Zellen. Die Niobkonzentration erhält man aus einer Eichkurve. — Um die durch einen Magnetitgehalt des Gesteins sich ergebenden (meist geringen) Fehler zu vermeiden, empfiehlt es sich, der ersten NaOH-Schmelze zur Zersetzung des Magnetits 0,1 g Natriumnitrat zuzusetzen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 119—121 (1960). US Geological Survey, Washington, D.C. (USA). Liselott Johannsen

**Zur Abtrennung der Seltenen Erden** aus *Urankonzentraten für die Herstellung von Kernbrennstoffen, radioaktiven Erzen* usw. beschreiben J. B. Zimmerman und J. C. Ingles[1] ein Verfahren, das die geringe Flüchtigkeit der Chloride der Seltenen Erden ausnutzt. Durch Chlorierung und anschließende Verflüchtigung bei 900° C werden die meisten anderen Elemente einschließlich *Thorium* und *Scandium* abgetrennt. Die Alkalien und Erdalkalien bleiben bei den Seltenen Erden, die mit Ammoniak anschließend gefällt werden. Man erhält so ein Konzentrat der Seltenen Erden (einschließlich *Yttrium*), das sich zur *gewichtsanalytischen Summenbestimmung* — für Kernbrennstoffe sind meistens Höchstmengen an Seltenen Erden, insbesondere an *Sa*, *Eu*, *Gd* und *Dy* festgesetzt — oder für *spektrochemische* oder *colorimetrische Einzelbestimmungen* eignet. Bei überwiegend uran- und thoriumhaltigen Substanzen werden diese beiden Matrixelemente vorher besser durch eine Tributylphosphatextraktion entfernt; die Empfindlichkeit des Verfahrens kann so verbessert werden. Die Ausbeute an den Seltenen Erden beträgt nach dem beschriebenen Verfahren 90% und mehr. — *Arbeitsweise.* Probegut auf U- bzw. Th-Basis mit einem Gehalt von wenigstens 10 mg an Seltenen Erden wird in Säure gelöst und zur Trockne eingeengt. Man nimmt mit 100 ml 6 n Salpetersäure auf, kocht, läßt abkühlen, filtriert, überführt in einen 500 ml-Scheidetrichter und setzt, um Ce zu reduzieren, 2 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu und schüttelt. (Cer würde sonst von Tributylphosphat extrahiert.) Nacheinander wird 3 mal mit 60 ml Tributylphosphatlösung (40%ig in $CCl_4$, mit gleichen Volumina 6 n Salpetersäure durch Schütteln ins Gleichgewicht gebracht) unter Schütteln je 1 min extrahiert. Man läßt absitzen und die organische Phase in einen zweiten, mit 50 ml 6 n Salpetersäure beschickten 500 ml-Scheidetrichter abfließen. Mit diesen 50 ml wird die organische Phase aller 3 Extraktionen nachgewaschen, sie werden mit der wäßrigen Hauptphase vereinigt, die dann auf 25 ml eingeengt wird. Man verdünnt auf 100 ml, erhitzt bis zum Kochen und bringt mit konz. Ammoniak auf $p_H$ 9, läßt in der Hitze den Niederschlag koagulieren und filtriert heiß (Munktell 1 F). Bei hohen Ca- und Mg-Gehalten wird die $NH_3$-Fällung wiederholt. Filter und Niederschlag werden im Platintiegel getrocknet und bei 900° C verascht. Der Rückstand wird in ein Verbrennungsschiffchen gegeben, dessen Boden mit einer dünnen Schicht säuregewaschenem Seesand (65 mesh) bedeckt wurde. Erzproben usw. ohne U- oder Th-Überschuß (mit mehr als 10 mg an Seltenen Erden) werden direkt in ein solches Schiffchen eingewogen. Man stellt das Schiffchen in das Verbrennungsrohr der Chlorierungsapparatur (Abb. 1), verbindet dieses mit der Stickstoffzufuhr (Hahn *B*), bringt den Ofen auf 900° C und läßt 2 Std lang 3—4 Blasen Stickstoff perlen, sperrt wieder ab und läßt Chlor aus *1* einströmen (Hahn *A*). Mit Hilfe des

Hahns *C* läßt man das Chlor durch das Schwefelmonochlorid strömen (3—4 Blasen/sec). Nach 5 min läßt man weitere 2 min reines Chlor durch den Ofen strömen (Hahn *A*), dann wieder 2 min Gemisch; dieser Cyclus wird noch 2mal wiederholt, so daß sich eine Gesamtchlorierungszeit von 15 min ergibt. Nach Beendigung der

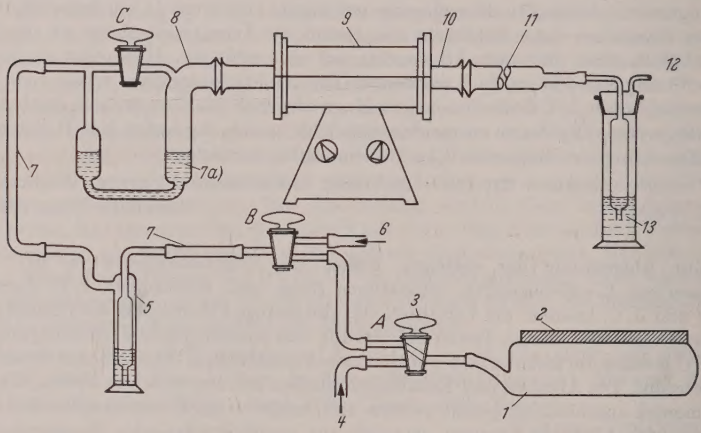



Abb. 1. Chlorierungsapparatur nach ZIMMERMAN und INGLES. *1* Biegsames Polyäthylengefäß ~ 43 × 29 × 12 cm (Wandstärke 2 mm); *2* Bleiplatte ca. 2,5 kg; *3* Dreiweghahn; *4* Chlor aus der Stahlflasche; *5* Schwefelsäure (Zur Trocknung und als Blasenzähler); *6* $N_2$ aus der Stahlflasche; *7* Polyäthylenrohre, *7a* Schwefelmonochlorid; *8* Pyrex-Glas, *9* Verbrennungsofen; *10* Verbrennungsrohr aus Quarz oder Vycorglas, innerer Durchm. 2,4 cm Länge, ~ 33 cm; *11* Kühlrohr (Pyrex); 12 Gasaustritt; 13 Wasser

Chlorierung öffnet man Hahn *C*, läßt das System mit dem Chlorvorrat (*1*) verbunden und entfernt das Gewicht (*2*), damit der Inhalt der letzten Waschflasche nicht zurückgesaugt wird, läßt den Ofen auf 200° C abkühlen, überführt das Schiffchen in ein Becherglas mit 100 ml 1%iger Salzsäure, kocht, entfernt das Schiffchen und wäscht es. Dann filtriert man die Lösung in ein Becherglas. Der Sand auf dem Filter wird mit 1%iger Salzsäure gewaschen. Man erwärmt, setzt konz. Ammoniak zu bis $p_H$ 9, läßt den Niederschlag 15 min in der Hitze koagulieren, filtriert (Whatman Nr. 41), trocknet, verascht bei 1000° C und wägt die Oxyde.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 241—246 (1960). Dep. Mines a. Techn. Survey, Ottawa (Canada). S. ECKHARD

**Zur spektralanalytischen Bestimmung von Bor in Silicaten** versetzen M. L. ŠILLING und E. A. POMETUN[1] die Probe mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein) bzw. mit der gleichen Menge eines Gemisches $Sb_2O_3/Na_2CO_3$ (1:1). Die spektroskopische Analyse des Gemisches (Analysenpaar B 2497,73 — Sb 2478,37 Å) führen Verff. nach 2 Methoden durch: Bei der einen wird die Probe (4—5 mg) mit Hilfe von Wasserglas auf der 4 mm² großen Fläche einer abgeschrägten Kupferelektrode (⌀ 6 mm) festgehalten und 1 min bei einer Stromstärke von maximal 5 Amp. abgefunkt. (Gegenelektrode: Kupfer ⌀ 6 mm, Fläche 1—1,5 mm², Elektrodenabstand 3 mm). Die noch heiße Elektrode wird sofort in Wasser getaucht, dabei springt die aufgetragene Probeschicht ab, und die Elektrode kann wieder eingesetzt werden. Bei der anderen Variante wird das

gepulverte Gemisch (100 mg) zwischen 2 horizontale Elektroden geblasen[2]. Der Fehler einer Einzelbestimmung beträgt im Bereich 0,003—1,0% B etwa ± 5%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1471—1474 (1959) [Russisch]. Geol. Inst. Akad. Wiss., TadžikskSSR. (UdSSR). — [2] Rusanov, A. K.: Zavodskaja Laborat. **23**, Nr. 2 (1957). H. Wunderlich

**Die Bestimmung von Hafnium in dem Mineral Zirkon ($ZrSiO_4$) durch Radioaktivierung** beschreiben M. Fiti und C. Mănțescu[1]. 0,1 g Mineral oder Konzentrat wird im Reaktor 5 Std lang einem Elektronenfluß von $10^{11}$ n/cm² · sec ausgesetzt. Die bestrahlte Probe wird dann in üblicher Weise aufgeschlossen, aus der erhaltenen Lösung werden die Hydroxyde von Zirkonium, Hafnium, der Seltenen Erden und etwaiger weiterer Metalle gefällt. Der Niederschlag wird gelöst, aus der Lösung fällt man die Seltenen Erden als Oxalate und im Filtrat davon Hf + Zr als Kupferronate. Bei der Fällung der Seltenen Erden wird 1 mg $LaCl_3$ + $SmCl_3$ als Träger zugesetzt. Die Niederschläge werden auf Fritten abgesaugt, getrocknet und mit dem Geiger-Müller-Fensterzähler gezählt. Die Auswertung [$^{180m}$Hf ($T_{1/2} = 5{,}5$ h), $^{97}$Zr ($T_{1/2} = 17$ h)] erfolgt graphisch. Im Oxalatniederschlag können durch analoge Messung Spuren von Seltenen Erden erfaßt werden. Das Original enthält sehr eingehende Arbeitsvorschriften.

[1] Stud. Cercet. Chim. (București) **7**, 365—373 (1959) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Inst. f. Atomphysik, Bukarest (Rumänien). A. Kurtenacker

**Zur polarographischen Bestimmung von Uranspuren in Phosphaten** hat F. Habashi[1] folgende Methode angegeben: Das Uran wird mit Schwefelsäure in den Uranylkomplex übergeführt, der nach S. Fisher und R. Kunin[2] von Amberlite IRA-400 (Sulfat) aufgenommen und auf diese Weise von Phosphat und anderen Verunreinigungen getrennt wird. Mit Salzsäure eluiert, abgedampft und in Salpetersäure aufgenommen, wird polarographiert und nach W. E. Harris und I. M. Kolthoff[3] in der Modifizierung von F. Hecht[4] die katalytische Nitratstufe als Maß für den Urangehalt ausgewertet. — *Vorschrift.* 0,1 g fein gemahlenes Phosphat wird mit 1—2 ml konz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und zur Oxydation des Urans zu $U^{VI}$ mit 0,1 g Mangandioxyd versetzt. Sobald sich das $MnO_2$ fast gelöst hat, wird in 50 ml Wasser gegossen und filtriert. Nach Einstellen des $p_H$-Wertes auf 1,5 (mit $Na_2CO_3$) werden zur Reduktion von $Fe^{III}$, $U^{VI}$ und Chromat 10 ml gesätt. Schwefeldioxydlösung zugesetzt, anschließend wird auf die 40 × 5 mm große Säule mit Amberlite (0,75 ml Austauscher) gegeben (1 Tr. in 3 sec), die für jeden Versuch neu anzusetzen ist. Mit Wasser sulfatfrei gewaschen, kann dann mit 100 ml 1n Salzsäure eluiert werden. Zur Entfernung von Sulfat werden 10 ml des Eluates in der Quarzschale eingedampft und völlig abgeraucht, mit 1 ml konz. Salzsäure aufgenommen und abermals eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 ml 0,01n Salpetersäure gelöst und nach Behandeln mit Stickstoff (5 min) polarographiert. Ausgewertet wird mit Hilfe von Eichaufnahmen. 0,01—0,4 μg U/ml lassen sich nach dieser Methode bestimmen. Der Fehler liegt für Analysen von Colaphosphat und Granit mit bekanntem Uranzusatz bei —5 bzw. —2%. Zr, Mo und W in größeren Mengen beeinflussen die Resultate. Ca darf während der Analyse nicht gefällt werden, da dann zu niedrige Uranwerte resultieren.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 932—941. Techn. Hochschule, Wien (Österreich). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 400 (1957); vgl. diese Z. **159**, 158 (1957/58). — [3] J. Amer. chem. Soc. **67**, 1484 (1945); **68**, 1175 (1946). — [4] Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak u. A. Thiard: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957). — Korkisch, J., A. Thiard u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1422; vgl. diese Z. **155**, 57 (1957). K. Cruse

**Die Sesquioxyde und Titandioxyd in Apatitkonzentraten** bestimmt L. D. NIKITINA[1] nach Zugabe von ÄDTA, wodurch Mangan, Erdalkalien und Seltene Erden maskiert werden. Dann werden Eisen, Aluminium und Titan aus ammoniakalischer acetathaltiger Lösung mit Oxychinolin ausgefällt. Störungen durch Fluorid werden durch Zugabe von Borat beseitigt. Fehler durch unvollständigen Aufschluß werden durch erneutes Lösen und Fällen des Niederschlags vermieden. — *Ausführung.* 0,5 g der feinvermahlenen Probe werden zur Lösung 10—15 min in einem Gemisch von 20 ml Salzsäure (1:1) und 10 ml 5%iger Borsäurelösung erwärmt. Die Lösung wird mit 20 ml einer 10%igen ÄDTA-Lösung versetzt und mit konz. Ammoniak gegen Kongorot neutralisiert. Danach fügt man 8—10 ml einer 3%igen Lösung von Oxychinolin in 5%iger Essigsäure, 22,5 ml Ammoniumacetatlösung (200 g/l) und 6 ml 25%ige Ammoniaklösung zu. Nach Auffüllen auf 150 ml erwärmt man 30 min im Wasserbad und filtriert durch ein Weißbandfilter. Der Niederschlag wird 5—6mal mit heißer 2%iger Ammoniumacetatlösung gewaschen, im Platintiegel verascht und geglüht. Der Rückstand wird mit 2—3 ml Wasser, 20—30 Tr. konz. Schwefelsäure und 3—4 ml Flußsäure bis zum Auftreten von $SO_3$-Nebeln erwärmt. Der Sulfatrückstand wird mit 3—5 ml Salzsäure (1:1) aufgenommen und in ein Becherglas übergeführt. Man versetzt mit 5 ml einer 5%igen Borsäurelösung und 3—5 ml 10%iger ÄDTA-Lösung, neutralisiert gegen Kongorot und gibt 10—12 ml der 3%igen Oxychinolinlösung, 15 ml der Ammoniumacetatlösung (200 g/l) und 4 ml 25%iges Ammoniak hinzu. Die nun gelbe Lösung wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und 30 min auf dem Wasserbad erhitzt, durch ein Weißbandfilter gegeben und der Rückstand 5—6mal mit 2%iger Ammoniumacetatlösung gewaschen. Nach Veraschen des Filters wird der Rückstand bei 1000° C bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die nach dieser Methode erhaltenen Analysenwerte zeigen Schwankungen von etwa ± 0,06% (absolut).

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1445—1446 (1959) [Russisch]. Kombinat „Apatit" (UdSSR). H. WUNDERLICH

**Eine komplexometrische Methode zur Fluorbestimmung in Kryolith** beschreiben J. G. SACHAROVA und N. I. ŠIŠKINA[1]. Fluor wird als Bleifluorchlorid gefällt und der Überschuß des Fällungsmittels (Bleiacetat) mit ÄDTA zurücktitriert. — *Ausführung.* In einem Platintiegel werden 250 mg Kryolith mit 250 mg Quarzsand und 6 g Kaliumnatriumcarbonat gemischt und 20 min im Muffelofen auf 900—1000° C erhitzt. Die Schmelze wird mit kaltem Wasser abgeschreckt, mit siedendem Wasser ausgelaugt und nach Erkalten auf 250 ml aufgefüllt. Nach gutem Durchmischen filtert man durch ein trockenes Filter, verwirft die ersten Anteile des Filtrates, gibt in ein Becherglas 100 ml des Filtrates und neutralisiert diese gegen Methylorange mit Salpetersäure (1:1). Zu dieser Lösung gibt man 10 Tr. Eisessig sowie 30 ml einer 5%igen Natriumchloridlösung und erwärmt auf 40 bis 50° C. Dann versetzt man mit genau 50 ml einer 2,5%igen Bleiacetatlösung, wobei die Lösung kräftig gerührt wird. Man läßt in der Wärme absitzen und füllt nach Erkalten auf 250 ml auf. Dann filtriert man durch ein trockenes Filter und versetzt 50 ml des Filtrates mit 10 ml einer 5%igen Weinsäurelösung (um ein Ausflocken von Bleioxydhydrat zu vermeiden), 10 ml 25%igem Ammoniak und 2—3 Tr. Indicatorlösung (0,5% Chromogenschwarz in Wasser) und titriert mit 0,05 n ÄDTA-Lösung. Der Titer der Bleiacetatlösung wird analog bestimmt. Die nach dieser Vorschrift erhaltenen Analysenwerte zeigen (bei Gehalten von etwa 50% Fluor) eine Streuung von etwa ± 1% und Abweichungen gegenüber der gravimetrischen Methode (Wägung als PbFCl) von maximal 0,29% absolut.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1442—1443 (1959) [Russisch]. Forsch.-Inst. des Urals für Scharfmetalle, UdSSR. H. WUNDERLICH